



*Facultad
de
ciencias*

Origen de la baja simetría (monoclínica) del material Na_2CuF_4 y sus implicaciones

Origin of the low symmetry (monoclinic) of Na_2CuF_4 material and its
implications

Trabajo de Fin de Grado
para acceder al

GRADO EN FÍSICA

Autor: Inés Sánchez de Movellán Sáiz

Director: José Antonio Aramburu-Zabala Higuera

Junio - 2019

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer toda la dedicación y el apoyo de mi director, el Prof. José Antonio Aramburu-Zabala Higuera, que me introdujo al mundo de la física del estado sólido y me ha estado guiando incansablemente durante la realización de este trabajo, transmitiéndome su pasión por esta materia. Muchas gracias Antonio, trabajar contigo ha sido una experiencia fantástica.

También quiero dar las gracias al Dr. Pablo García Fernández, que me guió durante los primeros pasos en las simulaciones computacionales y al Prof. Miguel Moreno Mas por ayudarme a ver las sutilezas de la física y contagiarme con su entusiasmo.

Por último, agradecer a mi familia y amigos, que siempre han estado ahí y han confiado en mí, dándome todo su apoyo y su cariño. Tengo que mencionar en especial a mi madre, Laura, Fer y Jaime, me habéis acompañado durante estos cuatro años y por ello este trabajo también es vuestro.

Resumen

Durante las últimas décadas ha surgido un gran interés por los materiales que contienen iones de transición d^9 , lo que se debe en cierta medida a que estos materiales exhiben una particular relación entre su estructura electrónica y geometría, que permite entender las propiedades físicas que presentan.

En este trabajo se ha estudiado el sistema Na_2CuF_4 , determinando el origen de su estructura cristalina mediante un análisis de los datos experimentales disponibles basado en simulaciones computacionales de primeros principios, implementadas a través del programa Crystal, que permite calcular la estructura electrónica de sistemas periódicos.

Como en la mayoría de los sistemas que contienen este tipo de iones la baja simetría del compuesto Na_2CuF_4 se ha asociado al efecto Jahn-Teller, un efecto de ruptura espontánea de simetría que aparece en algunas moléculas y sólidos. Debido a esto, el punto de partida de este trabajo ha sido estudiar un sistema en el que se produzca verdaderamente dicho efecto, esto es, que cumpla con las condiciones de simetría y degeneración orbital impuestas por el teorema de Jahn y Teller. Para este objetivo se ha elegido el fluoruro de sodio impurificado con cationes de Cu^{2+} ($\text{NaF}:\text{Cu}^{2+}$).

Para encontrar el origen de la baja simetría del sistema Na_2CuF_4 se ha reconstruido el proceso de distorsión que sufre desde la fase madre de alta simetría hasta la estructura observada experimentalmente, comprobando que la causa de la baja simetría se debe a una inestabilidad ortorrómbica provocada por una constante de fuerza negativa correspondiente a los modos normales b_{2g} y b_{3g} . De esta forma, las simulaciones de primeros principios han permitido estudiar las fases que llevan a la geometría final, pudiendo explicar todos los detalles de la estructura del sistema.

Palabras clave: simetría, simulación de primeros principios, efecto Jahn-Teller, inestabilidad, acoplamiento vibrónico.

Abstract

Over the last few years, there has been a great deal of interest in materials containing transition d^9 ions. These materials exhibit a particular interplay between electronic structure and geometry, which allows us to understand its physical properties.

In this dissertation the Na_2CuF_4 system has been studied, determining the origin of its crystalline structure by means of first-principles simulations together with an analysis of experimental data. First-principles calculations have been implemented by Crystal software, which allows calculating the electronic structure of periodic systems.

As in most of systems containing this kind of ions, the low symmetry of Na_2CuF_4 compound has been associated with the Jahn-Teller effect, a mechanism of spontaneous symmetry breaking that appears in some molecules and solids. For this reason, the starting point of this work has been the analysis of a system in which this effect is truly produced, namely that verifies symmetry and orbital degeneracy conditions imposed by Jahn-Teller theorem. For this purpose, sodium fluoride doped with Cu^{2+} cations ($\text{NaF}:\text{Cu}^{2+}$) has been chosen.

In order to find the origin of low symmetry of the Na_2CuF_4 system, the distortion process from high symmetry phase to the experimentally observed structure has been reconstructed, checking that the cause of low symmetry is an orthorhombic instability due to a negative force constant of b_{2g} and b_{3g} local modes. In this way, first-principles simulations enable to study the phases that lead to the final geometry, so that all details of system structure can be explained.

Key words: symmetry, first-principles simulation, Jahn-Teller effect, instability, vibronic coupling.

Índice

1. Introducción	1
1.1. Simetría	1
1.1.1. Operaciones, grupos y tipos de simetría	2
1.1.2. Rupturas de simetría	2
1.2. Teorema de Jahn-Teller	3
1.3. Objetivos del trabajo	4
1.4. NaF:Cu ²⁺	4
1.5. Na ₂ CuF ₄	7
2. Métodos computacionales	11
2.1. Ecuación de Schrödinger	11
2.2. Aproximaciones	11
2.2.1. Aproximación adiabática	11
2.2.2. Aproximación a un electrón	12
2.3. Mejoras a la teoría de Hartree-Fock	14
2.4. Teoría del Funcional de la Densidad	14
2.4.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn	15
2.4.2. Método de Kohn y Sham	16
2.4.3. Aproximaciones al potencial de intercambio y correlación	17
2.5. Programas utilizados en este trabajo	17
3. Interacciones vibrónicas	19
3.1. Formalismo del acoplamiento vibrónico	19
3.2. Efecto Jahn-Teller $E_g \otimes e_g$	21
3.3. Efecto pseudo Jahn-Teller	26
3.4. Diferencias entre los efectos JT y PJT	28
4. Efecto Jahn-Teller en NaF:Cu²⁺	30
4.1. Barrera de energía	30
4.2. Energía de estabilización Jahn-Teller	32
5. Estudio computacional del sistema Na₂CuF₄	34
5.1. Optimización de la geometría	34
5.2. Fase de alta simetría	35
5.2.1. Anisotropía de la fase madre	37
5.3. Estructura experimental del Na ₂ CuF ₄	41
5.3.1. Inestabilidad inducida por iones de Cu ²⁺	43
6. Conclusiones	46

1. Introducción

Los sólidos cristalinos se caracterizan porque sus átomos poseen periodicidad espacial, es decir, hay una celda que se repite en el espacio.

Es una evidencia experimental que la inmensa mayoría de los sólidos cristaliza en estructuras de baja simetría, principalmente pertenecientes a grupos espaciales monoclinicos, como es el caso de los compuestos de la familia A_2MX_4 que incluye los sistemas Na_2CuF_4 , Na_2AgF_4 , Na_2CrF_4 y Na_2CrCl_4 . En la Figura 1 se representa el número de estructuras publicadas en la base de datos ICSD (*inorganic crystal structure database*) correspondientes a cada grupo espacial de simetría. Se observa que la inmensa mayoría de las estructuras poseen muy baja simetría, monoclinica o triclinica, con muchos menos casos de estructuras ortorrómbicas mientras que las altas simetrías son muy poco frecuentes.

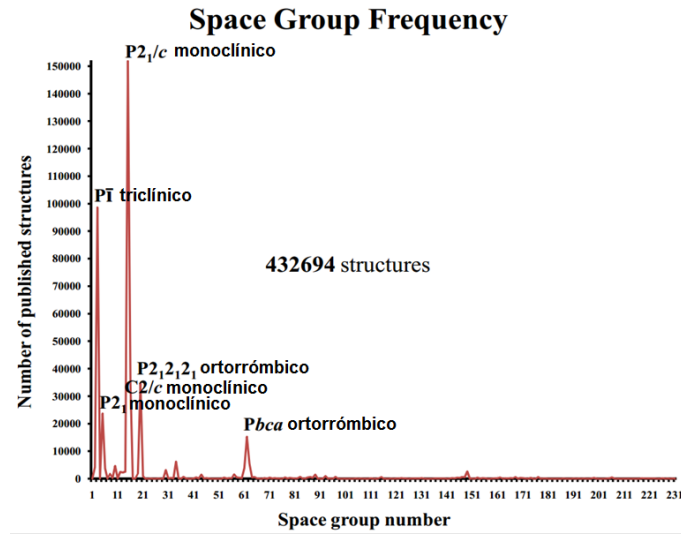


Figura 1: Frecuencia con la que aparecen las diferentes estructuras cristalinas.

En la literatura científica es muy común encontrar que la causa de la baja simetría de las estructuras en las que intervienen iones de Cu^{2+} , Cr^{2+} o Ag^{2+} es casi siempre el denominado efecto Jahn-Teller, un efecto de ruptura de simetría que explica la inestabilidad de estos iones en entornos de alta simetría. Como veremos posteriormente, el efecto Jahn-Teller se produce en sistemas que presentan estados electrónicos degenerados, lo que provoca una distorsión de la geometría y la transición del sistema a una situación de menor simetría, produciéndose una ganancia de energía.

El objetivo del presente trabajo es demostrar que, en la mayoría de estos casos, la bajada de simetría no está relacionada con el efecto Jahn-Teller. Es más, en este estudio trataremos de mostrar mediante el análisis de datos experimentales y cálculos mecano-cuánticos de primeros principios que el efecto Jahn-Teller es poco común en sólidos, ya que es poco frecuente que los sistemas cumplan la condición de degeneración electrónica necesaria.

1.1. Simetría

El concepto de simetría es fundamental en Física debido a la capacidad predictiva que lo acompaña, pues permite conocer que propiedades son invariantes después de que se produzca un cambio en un sistema. Aplicando este concepto en mecánica cuántica, se simplifican en gran medida los cálculos y, frecuentemente, se ponen de manifiesto conexiones entre fenómenos aparentemente distintos. Las leyes de conservación de energía y momento se relacionan con la teoría

de grupos, en la que se encuentra el fundamento matemático de la simetría. Mediante teoría de grupos se pueden clasificar las partículas fundamentales dentro del modelo estándar, explicar las reglas de selección que gobiernan las transiciones espectroscópicas e interpretar las estructuras cristalinas de los sólidos [1]. Además, la simetría está fuertemente relacionada con el fenómeno de la degeneración, siendo posible determinar el grado de degeneración de un sistema en base a su simetría, lo que constituye un punto importante en este trabajo.

1.1.1. Operaciones, grupos y tipos de simetría

Una operación de simetría (que puede ser una rotación, reflexión, etc.) realizada sobre un objeto (molécula) es un movimiento que conduce a una configuración equivalente a la inicial. A cada operación de simetría le corresponde a un elemento de simetría, esto es, un punto, línea o plano respecto al cual se realiza el movimiento [1].

Las moléculas se clasifican según sus elementos de simetría en grupos puntuales de simetría. Análogamente, los cristales se clasifican en grupos espaciales de simetría, en los que se incluyen las operaciones de traslación debidas a la periodicidad de la red.

Las operaciones de un grupo se dividen en clases que son físicamente equivalentes entre sí (por ejemplo un plano de reflexión vertical girado respecto a otro). Estas operaciones se representan mediante matrices, que reproducen el efecto de la operación y se pueden separar en conjuntos de matrices de menor dimensión, lo que se denomina reducción de la representación y se expresa con la suma directa de dichas matrices. Cuando la representación no puede dividirse en la suma directa de representaciones de menor dimensión se denomina representación irreducible o irrep y se suele denotar con la letra griega Γ . Así, las irreps son los distintos tipos de simetría a los que pueden pertenecer las funciones que aparecen en un sistema que tiene un determinado grupo de simetría. De esta forma, en un sistema con un grupo de simetría concreto cada función del mismo (por ejemplo las funciones de onda electrónicas, modos de vibración, momento dipolar eléctrico, hamiltoniano, etc.) tiene su propio tipo de simetría o irrep, dependiendo de como sea su respuesta bajo la aplicación de las distintas clases de operaciones del grupo de simetría.

Los estados electrónicos de una molécula también deben pertenecer a las irreps de su grupo puntual, lo que es fundamental a la hora de estudiar la mezcla (hibridación) de varios estados electrónicos. Además, una distorsión del sistema que reduce la simetría del grupo produce un levantamiento parcial o total de la degeneración de las irreps, como se puede ver en las tablas de caracteres de grupos puntuales [2]. Sin embargo, el orden de los nuevos niveles con degeneración levantada ya no depende de la simetría y no siempre es fácil determinarlo experimentalmente. Los cálculos de primeros principios ayudan mucho en dicha determinación.

1.1.2. Rupturas de simetría

La combinación de los conceptos de simetría y de ruptura de simetría constituye una potente herramienta que proporciona la información necesaria para saber por qué los sistemas se presentan en la naturaleza como los observamos y cómo han llegado hasta ese estado.

Las rupturas de simetría dan lugar a una gran cantidad de fenómenos, como es el caso de la época inflacionaria, que se produjo tras el Big Bang. Los mecanismos de rupturas de simetría pertenecen a una de las líneas de estudio más activas de la Física hoy en día. Se pueden encontrar ejemplos de rupturas de simetría en los materiales magnéticos, donde los espines se orientan en ciertas direcciones cuando la temperatura desciende por debajo de la temperatura de orden, o en la ruptura de la simetría electrodébil por acción del campo de Higgs. Los efectos Jahn-Teller (JT) y pseudo Jahn-Teller (PJT) son otros dos ejemplos de rupturas espontáneas de simetría, que se desarrollarán en profundidad en la Sección 3.

1.2. Teorema de Jahn-Teller

El efecto Jahn-Teller es un importante mecanismo de ruptura espontánea de simetría en muchas moléculas y sólidos, pues da lugar a una gran variedad de fenómenos estructurales, espectroscópicos, magnéticos, ópticos, etc. Por ejemplo, induce muchas reacciones fotoquímicas en moléculas, mientras que en sólidos se ha destacado su influencia sobre la superconductividad en óxidos de cobre y algunos fullerenos, así como en la magnetorresistencia colosal de ciertos óxidos de Mn^{3+} [3], [4].

El efecto Jahn-Teller fue sugerido por primera vez en 1934 por Lev Landau y Edward Teller y formulado de manera rigurosa en 1937 por Hermann Jahn y Edward Teller en lo que se conoce como teorema de Jahn-Teller, que en su versión original se enuncia de la siguiente forma [5]:

“La configuración nuclear de cualquier sistema poliatómico no lineal en un estado electrónico degenerado es inestable con respecto a desplazamientos nucleares que reduzcan la simetría y hagan desaparecer la degeneración”.

Sin embargo, el efecto no fue observado experimentalmente sin ambigüedad hasta 1952, cuando Bleaney y Bowers detectaron a $T = 20$ K anisotropía en el espectro de resonancia paramagnética electrónica del compuesto $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Cu}^{2+}$ [6]. Desde entonces, este efecto es ubicuo en la literatura de moléculas y sólidos puros e impurificados. No obstante, en este trabajo trataremos de mostrar que a menudo se invoca el efecto JT en casos donde no se produce tal efecto. Para ello, es preciso remarcar que una particularidad poco habitual del efecto JT es que está basado en el teorema matemático enunciado en el párrafo anterior, que impone unas estrictas condiciones que deben verificarse para que se produzca dicho efecto, lo que constituye un punto fundamental en el análisis realizado en este trabajo.

La demostración rigurosa del teorema de Jahn y Teller descansa en la teoría de grupos [7], si bien, es posible desarrollarlo aplicando teoría de perturbaciones donde la influencia de las vibraciones se considerará una perturbación a los estados orbitalmente degenerados [3], como se verá en la Sección 3.

El efecto JT es un caso particular de acoplamiento entre las vibraciones atómicas y los electrones (llamado acoplamiento vibrónico en la literatura), de forma que va más allá del marco de la aproximación adiabática, usada habitualmente en cursos de introducción a la física cuántica de moléculas y sólidos, pues permite separar los movimientos de los electrones de las vibraciones nucleares.

Atendiendo al teorema de Jahn-Teller, las moléculas lineales son una excepción del mismo. No obstante, están sujetas a inestabilidades cuando se tienen en cuenta los términos cuadráticos del acoplamiento vibrónico, este es el denominado efecto Renner-Teller [3], que no se estudiará en este trabajo.

Es importante notar que la degeneración del estado electrónico es una condición necesaria para que se produzca la distorsión JT, pero no se trata de una condición suficiente. En otras palabras, el efecto JT no es la única posibilidad de distorsión espontánea de un sistema con degeneración electrónica, sino que compete con otros efectos que pueden causar distorsiones, entre los que se encuentra el efecto pseudo Jahn-Teller, que aparece cuando se introducen estados excitados. En el efecto PJT el estado fundamental se puede mezclar apreciablemente con estados excitados a través del acoplamiento con modos de vibración de simetría apropiada. Por tanto, el acoplamiento vibrónico se da entre estados separados por un gap de energía, pudiendo estar los estados involucrados degenerados o no degenerados. Además, dependiendo de la intensidad del acoplamiento vibrónico y de la separación entre los estados involucrados puede aparecer o no una inestabilidad PJT, como se explicará en la Sección 3.3.

1.3. Objetivos del trabajo

El objetivo principal es determinar el origen de la estructura del sistema Na_2CuF_4 mediante un análisis de las medidas experimentales disponibles y, fundamentalmente, un estudio computacional de primeros principios, evitando la arbitrariedad que conlleva el uso de modelos de parámetros ajustables. Para ello se ha estructurado el trabajo en dos partes claramente diferenciadas:

1. Como punto de partida estudiaremos el caso de un verdadero sistema JT, con el fin de identificar en detalle las características de dicho efecto. Por similitud con el sistema principal objetivo de nuestro estudio, el compuesto Na_2CuF_4 , hemos elegido el sistema $\text{NaF}:\text{Cu}^{2+}$, que representa el cristal iónico cúbico fluoruro de sodio NaF donde se ha introducido una impureza del catión Cu^{2+} que sustituye a un catión Na^+ formando un complejo CuF_6^{4-} y creándose una vacante de Na^+ para mantener la neutralidad de carga (ver Figura 2). Hay que notar que este sistema se ha sintetizado experimentalmente, pero las medidas realizadas por resonancia paramagnética indican que las vacantes formadas están próximas al complejo, disminuyendo su simetría y anulando la posibilidad de un efecto Jahn-Teller. Sin embargo, aquí hemos estudiado un caso ideal, donde la vacante Na^+ está muy alejada del complejo (como se ha detectado experimentalmente en $\text{NaF}:\text{Ag}^{2+}$) y así no perturba la simetría cúbica del complejo, produciéndose un verdadero efecto JT.
2. A continuación estudiaremos el sólido puro Na_2CuF_4 , mostrando que, en contra de todas las referencias bibliográficas [8] - [10], en este sistema no se produce un efecto Jahn-Teller, sino que su geometría, estado fundamental y otras propiedades vienen determinadas por otros efectos, en este caso la anisotropía de la estructura madre de alta simetría.

1.4. $\text{NaF}:\text{Cu}^{2+}$

El interés en los materiales aislantes impurificados proviene principalmente de dos factores. En primer lugar, las impurezas pueden cambiar ciertas propiedades de los materiales puros, lo que deriva en la aparición de diferentes aplicaciones. El segundo motivo es que estos materiales se utilizan en muchos casos como sistemas modelo para estudiar ciertas propiedades y fenómenos que guardan relación con características propias de los materiales puros. Tanto para el control de las propiedades como para el estudio microscópico de los sistemas impurificados, es fundamental conocer la geometría local alrededor de la impureza, así como los estados electrónicos y vibracionales que origina.

En nuestro caso hemos partido de un sólido iónico, el NaF, al que hemos introducido impurezas de Cu^{2+} . El catión de Cu^{2+} da lugar a la formación de un complejo CuF_6^{4-} . Suponiendo, como dijimos anteriormente, que la vacante de Na^+ debida a la compensación de carga se encuentra muy alejada del complejo, dicho complejo tiene simetría octaédrica (grupo puntual O_h). En esta situación se verifican las condiciones del teorema de JT, esto es, degeneración electrónica y configuración de alta simetría (condiciones que están presentes también en algunos sistemas moleculares triangulares o plano-cuadrados y en complejos tetraédricos). Como se ha visto en la Sección 1.2 esta situación es inestable, por lo que se producirá una distorsión de la geometría nuclear (ver Figura 2) que provoca un levantamiento de la degeneración y una ganancia neta de energía.

La estructura cristalina del NaF es una de las más sencillas. Se trata de una cúbica centrada en las caras o cúbica F (grupo espacial de simetría $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) con dos átomos de motivo, un F^- en $[0\ 0\ 0]$ y un Na^+ en $[0.5\ 0.5\ 0.5]$, y parámetro de malla $a = 4.61\ \text{\AA}$. En la Figura 2 se representa la celda unidad del compuesto NaF con una impureza de Cu^{2+} sustituyendo a un Na^+

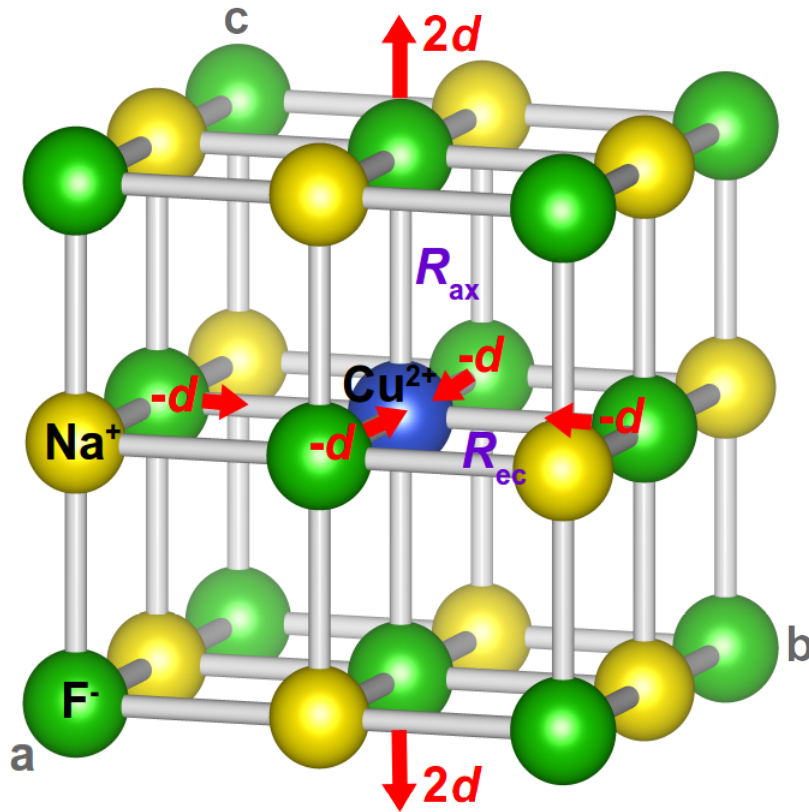


Figura 2: Estructura cristalina del NaF con una impureza de Cu^{2+} sobre la que se representan las distorsiones provocadas por efecto JT.

Como se ha mencionado anteriormente, el sistema $\text{NaF}:\text{Cu}^{2+}$ se ha medido por resonancia paramagnética electrónica (RPE) [11] detectándose que en los complejos CuF_6^{4-} aparecen vacantes cercanas producidas para mantener la neutralidad de carga al sustituir iones de Na^+ por Cu^{2+} , de forma que las distorsiones de los octaedros no se deben a efecto JT sino a dichas vacantes. Esto contrasta con un sistema similar, el $\text{NaF}:\text{Ag}^{2+}$, donde las impurezas Ag^{2+} tienen una configuración $4d^9$ semejante a la $3d^9$ del Cu^{2+} . En este sistema las medidas RPE indican que las vacantes de compensación de carga se encuentran suficientemente alejadas de los complejos AgF_6^{4-} como para que su efecto sea despreciable y así se produce un efecto JT [12]. No obstante, se ha estudiado el caso ideal para el $\text{NaF}:\text{Cu}^{2+}$, donde la vacante de Na^+ está muy lejos del complejo.

El estudio de una impureza de Cu^{2+} dentro de un cristal de NaF viene motivado por dos razones. Por una parte, se encuentra la similitud con el sistema problema, el Na_2CuF_4 . Por otra parte, introduciendo una impureza la estructura periódica de la red se ve afectada únicamente a nivel local, de forma que se pueden analizar las distorsiones producidas en el complejo CuF_6^{4-} formado por el ión de cobre y sus seis primeros vecinos, los iones de flúor, que se denominan ligandos. Por el contrario, en un compuesto puro hay gran cantidad de iones que provocan efectos cooperativos entre todos los átomos de la red, lo que dificulta en gran medida el análisis.

Es posible estudiar el sistema $\text{NaF}:\text{Cu}^{2+}$ en el marco de la aproximación de complejo porque en la mayor parte de los sólidos iónicos impurificados los niveles de energía relevantes de la impureza están suficientemente alejados de la banda de conducción, de manera que los electrones de la impureza están muy localizados dentro del complejo (entorno al 95%) [4], por lo que puede considerarse el complejo CuF_6 como una pseudomolécula perturbada por el campo eléctrico del resto de la red (que en este caso es octaédrico y así isotrópico, por lo que no es relevante). Luego, para estudiar los efectos sobre la geometría y los estados electrónicos del catión Cu^{2+} cuando se

introduce en la red pura de NaF se realizará un tratamiento perturbativo: se parte del ión Cu^{2+} libre y se introduce primero el efecto del campo cristalino producido por los iones de la red y posteriormente la distorsión por efecto JT.

Consideremos el catión libre de Cu^{2+} , cuyo estado fundamental es un multiplete en el que los 5 orbitales d están degenerados. Cuando se introduce en el cristal de NaF, el campo cristalino (CC) provocará un levantamiento de la degeneración orbital. Como el campo cristalino es de alta simetría (grupo octaédrico O_h), el levantamiento de la degeneración será parcial, de forma que el estado fundamental conserva cierta degeneración orbital (ver Figura 3 centro). A diferencia de esto, si el campo cristalino fuera de baja simetría la degeneración se levantaría completamente, de manera que el estado fundamental sería un singlete orbital.

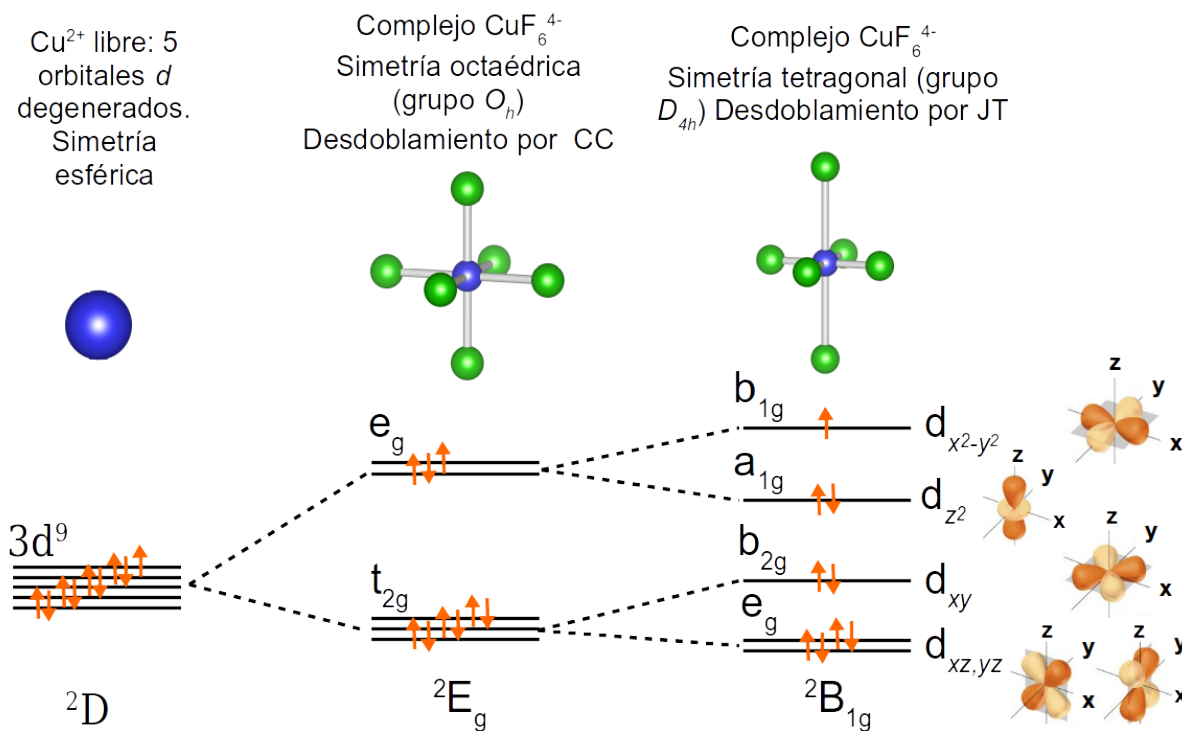


Figura 3: Desdoblamiento de los estados electrónicos cuando se introduce un ión de Cu^{2+} en un cristal de NaF, cuyo campo cristalino es de alta simetría. Bajo los complejos se representan los niveles a un electrón y en la parte inferior se indican los multipletes fundamentales del Cu^{2+} . En la parte derecha de la figura se muestran los orbitales atómicos d del cobre.

En la situación inicial el ión Cu^{2+} libre tiene una configuración electrónica $3d^9$, con un estado fundamental 2D en el que los cinco orbitales d están degenerados. Cuando se introduce dentro del entorno octaédrico, los cinco niveles d inicialmente degenerados se desdoblan en un doblete e_g ($d_{x^2-y^2}$, $d_{3z^2-r^2}$) y un triplete t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) por acción campo cristalino, esto es, al introducir mediante un tratamiento perturbativo el efecto electrostático de los ligandos sobre el Cu^{2+} . La simetría del sistema se reduce desde la esférica R_3 a la simetría octaédrica O_h [2]. En esta configuración el multiplete fundamental es el 2E_g , que tiene degeneración orbital 2. Según el teorema de Jahn-Teller (ver Sección 1.2), esta situación es inestable, por lo que se distorsionará espontáneamente, rompiéndose la simetría y levantándose la degeneración, de forma que se produzca una ganancia neta de energía.

En efecto, si la simetría del complejo se reduce desde octaédrica O_h a tetragonal D_{4h} , los estados electrónicos del doblete se desdoblan dos singletes, $a_{1g}(3z^2 - r^2)$ y $b_{1g}(x^2 - y^2)$. Veremos posteriormente que, en primera aproximación, el efecto JT es una perturbación lineal con la distorsión, de forma que uno de los singletes sube la misma cantidad que baja el otro (ver Fi-

gura 3). Los estados del triplete se desdoblan en un singlete b_{2g} y un doblete e_g , sin producirse ganancia neta de energía. Estos desdoblamientos equivalen a la distorsión tetragonal representada en el complejo de la Figura 3 (derecha), con la que se produce un levantamiento total de la degeneración electrónica del estado fundamental, de forma que el nuevo estado fundamental es un singlete orbital. Los desdoblamientos de los niveles electrónicos de energía tanto en simetría octaédrica O_h , como tetragonal D_{4h} se pueden encontrar en las tablas de caracteres del grupo puntual correspondiente [2].

En principio, hay dos distorsiones tetragonales posibles: alargada (representada en la Figura 3) que estabiliza el nivel a un electrón a_{1g} y comprimida que estabiliza el b_{1g} . Ambas se representan en la Figura 4

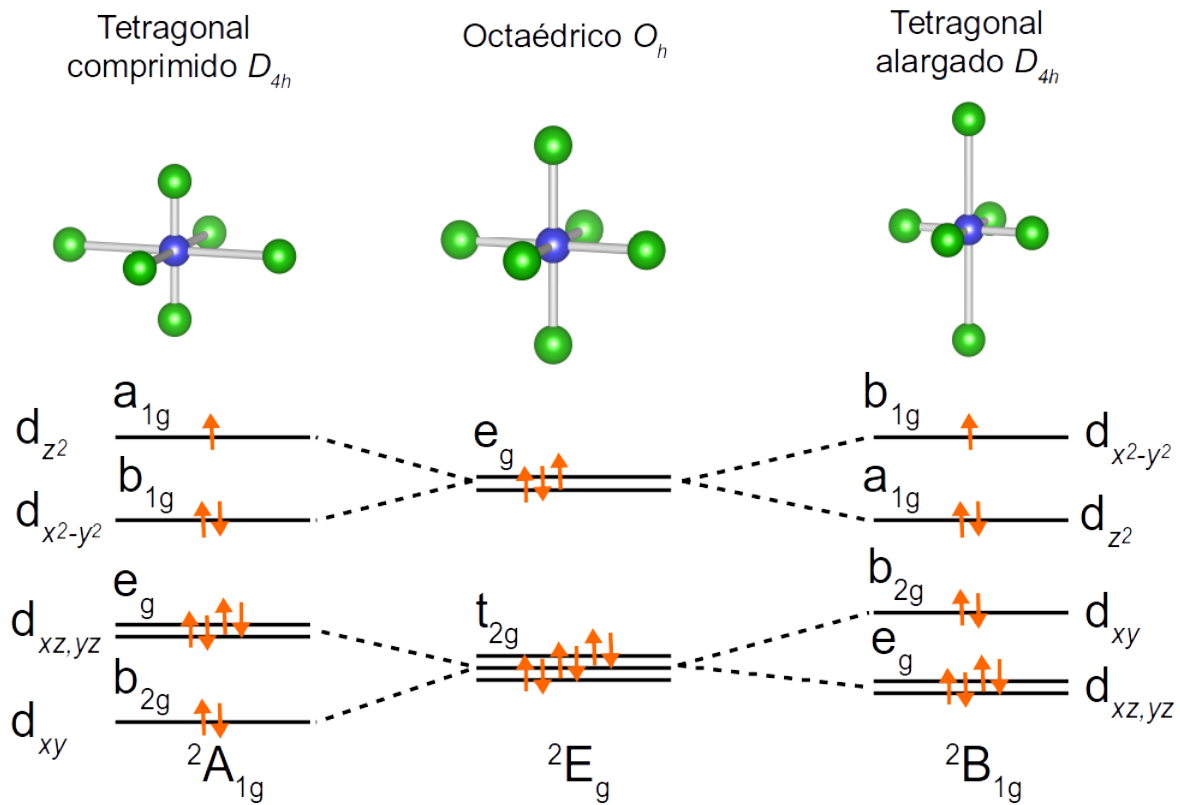


Figura 4: Desdoblamiento de los estados electrónicos del doblete e_g y del triplete t_{2g} tras un desplazamiento tetragonal alargado (derecha) y comprimido (izquierda) de los ligandos F^- . Bajo los complejos se representan los niveles a un electrón y en la parte inferior se muestran los multipletes fundamentales del Cu^{2+} .

Sin embargo, como se verá en la Sección 3.2, para la inmensa mayoría de los casos de efecto JT en complejos con simetría octaédrica como el $NaF:Cu^{2+}$ la distorsión observada es tetragonal alargada. Además, en la Sección 3.2 veremos que el origen de esta ruptura de simetría reside en el acoplamiento de los estados electrónicos degenerados del multiplete fundamental 2E_g mediante un modo de vibración nuclear e_g doblemente degenerado.

1.5. Na_2CuF_4

En el ámbito de la física de materiales el interés por los compuestos que contienen iones de transición d⁹ se ha intensificado durante los últimos años. Estos sistemas presentan una peculiar relación entre la geometría y la estructura electrónica [13], estando los electrones d de valencia

muy localizados e interaccionando fuertemente entre sí y con los núcleos atómicos, lo que da lugar a innumerables propiedades de interés como aislantes de Mott, transiciones de fase metal-aislante, ordenación de orbitales (*orbital ordering*) y de cargas iónicas (*charge ordering*), diversos tipos de órdenes magnéticos y cambios de espín entre otros.

Como ya se ha adelantado, el presente trabajo se centra en el sistema Na_2CuF_4 , que forma parte de una familia más extensa de sólidos cristalinos monoclinicos, los más abundantes de la naturaleza. La estructura cristalina del sistema Na_2CuF_4 se caracteriza por una red monoclinica tipo P (grupo espacial de simetría $\text{P2}_1/\text{c}$) con cuatro átomos de motivo: Cu^{2+} en $[0\ 0\ 0]$, Na^+ en $[0.514\ 0.182\ 0.423]$ y F^- en $[0.567\ 0.450\ 0.268]$ y $[0.007\ 0.188\ 0.128]$. Los parámetros de malla son $a = 3.276\ \text{\AA}$, $b = 9.370\ \text{\AA}$, $c = 5.612\ \text{\AA}$ y $\beta = 92.49^\circ$ [8], donde β es el ángulo que forman los vectores \vec{a} y \vec{c} . En la Figura 5 se representa la celda unidad de este sistema, donde se detallan las distancias entre el ión de cobre y los seis iones de flúor, que forman un complejo CuF_6^{4-} .

El compuesto Na_2CuF_4 se caracteriza por la distribución en capas que presenta su estructura (complejos de CuF_6^{4-} separados por planos de Na^+) y, por tanto, por una fuerte anisotropía, es decir, gran diferencia entre las direcciones en una capa y la dirección entre capas. Siguiendo la evidencia experimental de esta estructura en capas, llamamos X e Y a las direcciones en la capa de iones de Cu^{2+} y Z a la dirección entre capas (Figura 5).

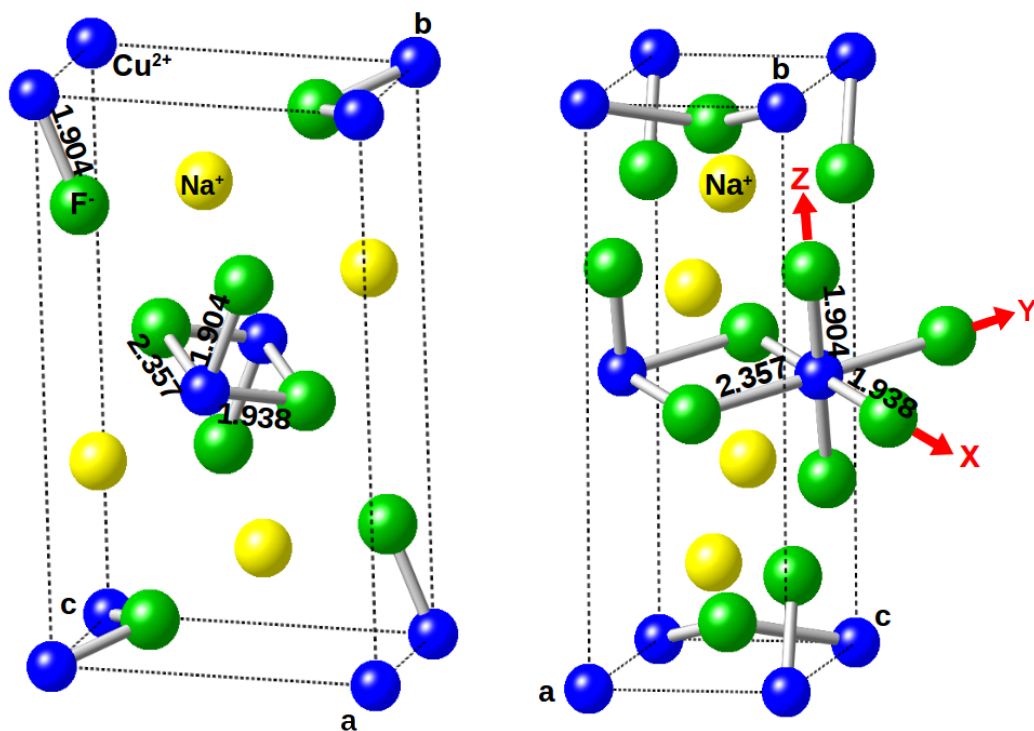


Figura 5: Izquierda: celda unidad del cristal. Derecha: celda unidad prolongada de forma que se incluye la representación del complejo CuF_6^{4-} que se forma en la red, sobre el que se definen los ejes locales X, Y y Z.

Este sistema, al igual que el Na_2AgF_4 , Na_2CrF_4 y Na_2CrCl_4 constituyen variantes distorsionadas de la estructura tipo Sr_2PbO_4 [14], del grupo ortorrómbica Pbam , que se representa en la Figura 6, donde se detallan los ejes X, Y y Z siguiendo el mismo criterio que en el caso anterior.

La distorsión que aparece en esta familia de sólidos monoclinicos se representa de forma esquemática en la Figura 7, donde se detallan los cambios en los ejes a, b y c al pasar del grupo espacial ortorrómbico Pbam al monoclinico $\text{P2}_1/\text{c}$.

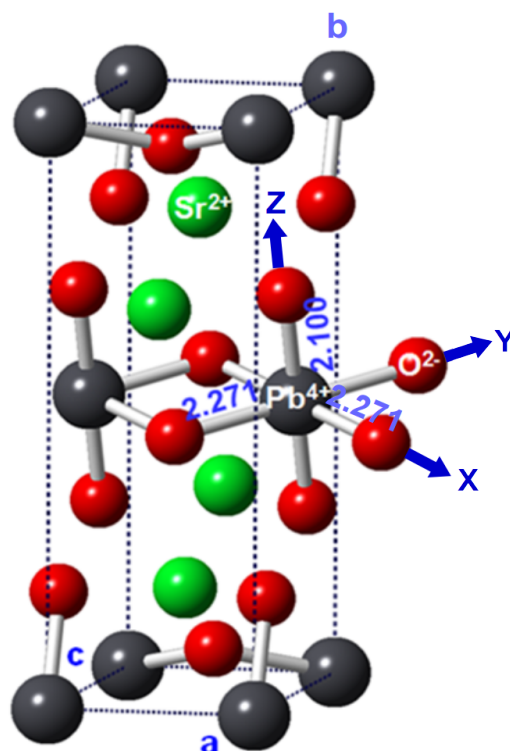


Figura 6: Celda unidad del compuesto Sr_2PbO_4 (estructura madre) prolongada al complejo PbO_6^{8-} , sobre el que se definen los ejes locales X, Y y Z.

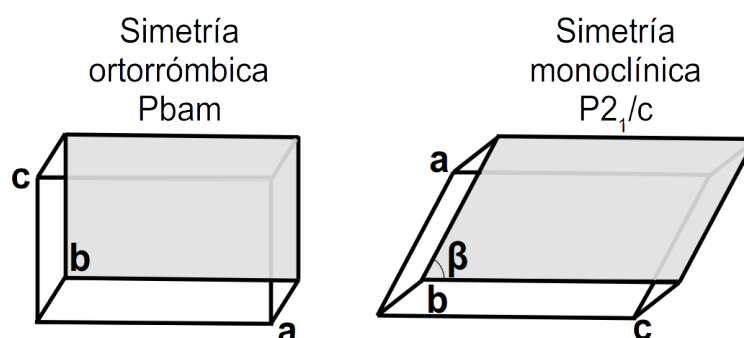


Figura 7: Transición desde la fase de simetría ortorrómbica $Pbam$ a la fase monoclinica $P2_1/c$. Notar que la cara sombreada corresponde a la cara superior de las Figuras 5 y 6.

En toda la literatura sobre los sistemas A_2MX_4 ($\text{A} = \text{Na}$, $\text{M} = \text{Cu}$, Ag , Cr , $\text{X} = \text{F}$, Cl) [8] - [10], [15], [16] se atribuye la baja simetría al efecto Jahn-Teller debido a la presencia de los cationes Cu^{2+} , Ag^{2+} o Cr^{2+} , que se suelen denominar iones Jahn-Teller pues se supone que siempre producen distorsiones por dicho efecto. En el caso del sistema Na_2CuF_4 , los diversos autores suponen que los complejos CuF_6^{4-} sufren una deformación tetragonal alargada según la dirección local Y, de forma que los dos ligandos de flúor situados sobre esta dirección se alejan del ión central mientras que los cuatro ligandos restantes se acercan (ver Figura 5).

Sin embargo, esta interpretación de la baja simetría del compuesto parece dudosa por los siguientes motivos:

1. La estructura experimental debería provenir de una fase madre de alta simetría donde los complejos CuF_6^{4-} tuviesen simetría octaédrica (grupo puntual O_h con los seis ligandos de F^- situados a la misma distancia del catión Cu^{2+}) con degeneración orbital.

2. El efecto JT daría lugar a complejos CuF_6^{4-} con simetría tetragonal alargada, de forma que los cuatro F^- que se comprimen una cantidad d deberían estar a exactamente la misma distancia, mientras que la estructura experimental indica que dos de ellos se encuentran a 1.938 Å del catión de Cu^{2+} y los otros dos a 1.904 Å (ver Figura 5), una diferencia que no parece demasiado grande, pero que no es explicada por los modelos JT.
3. En la estructura madre (Sr_2PbO_4) se observan complejos PbO_6^{8-} con geometría tetragonal D_{4h} comprimida según la dirección local Z (ver Figura 6). Dado que el ión Pb^{4+} tiene configuración $5d^{10}$ de capa cerrada, siendo el estado fundamental del complejo $^1\text{A}_{1g}$ sin degeneración orbital, no puede sufrir efecto JT. Por tanto, es muy importante darse cuenta de que los complejos de la estructura madre ya tienen una geometría tetragonal comprimida en la dirección Z entre capas, sin ningún tipo de efecto JT. En estas condiciones, para entender la simetría monoclinica del Na_2CuF_4 debemos partir de la anisotropía de los complejos de la estructura madre.

Por otra parte, durante los últimos 15 años, los trabajos del grupo de Física Computacional de Materiales de la UC han probado mediante análisis de datos experimentales y cálculos de primeros principios que las distorsiones de numerosos compuestos que contienen los llamados iones JT de Cu^{2+} , Ag^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{3+} , Ni^{2+} , etc., que habían sido reiteradamente asignadas a un efecto Jahn-Teller, en realidad no poseen dicho origen. Este es el caso, por ejemplo, de los compuestos puros CuF_2 , CrF_2 , K_2CuF_4 , Rb_2CuCl_4 , Na_3MnF_6 , NaCrF_4 , $\text{Sr}_2\text{La}_2\text{CuTi}_3\text{O}_{12}$, La_2MnO_4 , sales de Tutton $\text{M}'_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_2$ ($\text{M}' = \text{K}^+$, Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+) etc., o impurificados como $\text{K}_2\text{ZnF}_4:\text{Cu}^{2+}$, $\text{Ba}_2\text{ZnF}_6:\text{Cu}^{2+}$, $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Cu}^{2+}$ etc. Siguiendo esta línea, en este trabajo determinaremos el origen de la distorsión monoclinica del sistema Na_2CuF_4 , como representativo de la familia A_2MX_4 ($\text{A} = \text{Na}$, $\text{M} = \text{Cu}$, Ag , Cr , $\text{X} = \text{F}$, Cl), pues las razones expuestas en los párrafos anteriores sugieren que la interpretación de los resultados experimentales como un efecto JT no es correcta, por lo que se requiere un estudio más profundo de las causas que originan su baja simetría. Por ello, la Sección 5 está dedicada a analizar la estructura de este sistema, reconstruyendo su proceso de distorsión hasta la estructura observada experimentalmente, comprobando que el eje principal se encuentra en la dirección local Z, que no se parte de una situación inicial con complejos octaédricos sino tetragonales comprimidos y que la bajada de simetría no se produce por efecto JT.

2. Métodos computacionales

Las simulaciones computacionales son una potente herramienta que permite predecir y entender la estructura y propiedades de los materiales. En este trabajo se utilizarán cálculos de primeros principios para analizar datos experimentales de sólidos cristalinos, tratándolos como sistemas compuestos de átomos, formados por electrones y núcleos, cuyos movimientos responden a las leyes de la mecánica cuántica.

En esta sección se partirá de la ecuación de Schrödinger para una molécula o sólido, continuando con las diferentes aproximaciones que se emplean en los métodos de primeros principios, y finalizando con un caso particular de estos, la Teoría del Funcional de la Densidad.

2.1. Ecuación de Schrödinger

En cuanto a la notación, se emplearán letras mayúsculas y subíndices del alfabeto griego para indicar que se están tratando los núcleos atómicos ($\vec{R}_\alpha, \vec{R}_\beta, \dots$), mientras que para los electrones se utilizarán letras minúsculas, con subíndices del alfabeto latino ($\vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots$). Las ecuaciones se expresarán en unidades atómicas, $e = \hbar = m = 1$.

Las propiedades de la materia se pueden entender conociendo el comportamiento de átomos moléculas y sólidos. Considerando que para la mayor parte de las propiedades las condiciones son de un régimen no relativista, la dinámica estos sistemas viene gobernada por la ecuación de Schrödinger [17]

$$H\psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2.1)$$

Resolviendo la Ec. 2.1 se obtendrían las funciones propias ψ y una vez conocidas se podría determinar, *a priori*, cualquier propiedad del sistema.

En el hamiltoniano asociado a la Ec. 2.1 se consideran la energía cinética de los electrones (T_e) y núcleos (T_n) y el potencial de interacción electrostática entre electrones (V_{ee}), núcleos (V_{nn}) y electrones y núcleos (V_{en}) [17]

$$\begin{aligned} H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} = & - \sum_i \frac{1}{2} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2 - \sum_\alpha \frac{1}{2M_\alpha} \vec{\nabla}_{\vec{R}_\alpha}^2 \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\beta - \vec{R}_\alpha|} - \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Debido a la presencia de términos cruzados (V_{ee} , V_{nn} y V_{en}) la Ec. 2.1 no se puede resolver de forma analítica, por lo que se recurre a las aproximaciones que se expondrán en la siguiente sección.

2.2. Aproximaciones

2.2.1. Aproximación adiabática

Teniendo en cuenta que la masa de los núcleos es mucho mayor que la de los electrones, es posible asumir que la velocidad de los primeros será considerablemente inferior. Así, en primera aproximación, se puede desacoplar el movimiento de electrones y núcleos, por lo que serán tratados como si fuesen independientes. En estas condiciones, la función de onda es el producto de las contribuciones electrónica, $\psi_e(\vec{r})$ y nuclear, $\psi_n(\vec{R})$, $\psi(\vec{R}, \vec{r}) = \psi_e(\vec{r})\psi_n(\vec{R})$, donde \vec{r} representa todas las coordenadas electrónicas y \vec{R} las nucleares. Con esta definición de la función de onda, el hamiltoniano se puede redefinir como la suma de la energía cinética de los núcleos y el hamiltoniano electrónico

$$H = T_n + H_e \quad (2.3)$$

Así, se pueden obtener $\psi_e(\vec{r})$ y $\psi_n(\vec{R})$ en dos pasos. En primer lugar, se resuelve la ecuación electrónica, que describe la dinámica de los electrones para posiciones fijas de los núcleos

$$H_e(\vec{r})\psi_e(\vec{r}) = \left[-\sum_i \frac{1}{2} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\beta - \vec{R}_\alpha|} - \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} \right] \psi_e(\vec{r}) = E_e(\vec{R})\psi_e(\vec{r}) \quad (2.4)$$

Es importante notar que la Ec. 2.4 es una ecuación diferencial que depende únicamente de las coordenadas electrónicas, donde el valor propio E_e depende de las coordenadas nucleares de forma paramétrica. Esta ecuación se resuelve para distintas coordenadas \vec{R} fijas, obteniendo los valores de energía correspondientes, que definen la superficie de energía potencial adiabática o APES (*adiabatic potential energy surface*), a partir de la cual se pueden obtener estructuras moleculares, modos vibracionales o mecanismos de las reacciones químicas entre otros [18]. Asimismo, la función de onda $\psi_e(\vec{r})$ depende explícitamente de \vec{r} y paramétricamente de \vec{R} .

El segundo paso consiste en obtener la dinámica nuclear bajo el potencial creado por los electrones, que se describe mediante la ecuación nuclear

$$\left[-\sum_\alpha \frac{1}{2M_\alpha} \vec{\nabla}_{\vec{R}_\alpha}^2 + E_e(\vec{R}) \right] \psi_n(\vec{R}) = E(\vec{R})\psi_n(\vec{R}) \quad (2.5)$$

Suponiendo que se conocen las soluciones $\psi_e(\vec{r})$ de la Ec. 2.4, en el marco de la aproximación adiabática la Ec. 2.5 se resuelve bajo el potencial de una única APES, $E_e(\vec{R})$. Esto lleva una aproximación implícita, pues las APES se tratan como si fuesen independientes, lo que es válido si las diferencias de energía son grandes, $E_i - E_j \gg \hbar\omega$. Si bien, en la resolución de la Ec. 2.5 aparecen términos no-adiabáticos, que acoplan distintos estados electrónicos, y son relevantes cuando existen varias APES próximas.

2.2.2. Aproximación a un electrón

El problema ahora reside en encontrar las soluciones de la Ec. 2.4, $\psi_e(\vec{r})$. Se trata de un problema complejo en el que la función de onda depende de las posiciones de cada electrón, esto es, tiene $3N$ dimensiones. A causa de los términos cruzados $-\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}$ solo existe solución analítica en sistemas de un electrón. Debido a esto se han de introducir nuevas aproximaciones.

En primer lugar, la resolución del problema requiere la utilización del método variacional de Rayleigh. Con este método, la energía aproximada E_{ap} se calcula con una función de onda aproximada $\psi_{ap}(\vec{r})$. Aplicando el principio variacional

$$E_{ap} = \langle \psi_{ap} | H_e | \psi_{ap} \rangle \geq E_{exacta} \quad (2.6)$$

cuya demostración se puede encontrar en el Apéndice B, Sección B.1 de [17], se varían las funciones de prueba hasta encontrar aquellas que minimicen la energía.

Para obtener estas funciones de prueba se puede emplear el método a un electrón de Hartree-Fock, que es el modelo riguroso más sencillo que se puede aplicar a las interacciones electrón-electrón [18]. En el método HF se tratan las funciones de onda aproximadas de cada electrón

(los orbitales $\phi_i(\vec{r}_n)$) como si fuesen independientes, pero sometidas al potencial promedio del resto de electrones. La función de onda se puede escribir en forma de determinante de Slater

$$\psi(\vec{r}) = \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_1) & \dots & \phi_N(\vec{r}_1) \\ \phi_1(\vec{r}_2) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_N) & \phi_2(\vec{r}_N) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

Haciendo uso de la Ec. 2.7 y del hamiltoniano exacto del sistema, H_e , se puede obtener la energía de configuración del sistema (ver Cap. 3, pag. 87-90 de [17])

$$E = \sum_i h_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \quad (2.8)$$

donde el término de energía a un electrón, h_i , incluye la energía cinética y la energía de interacción electrón-núcleo

$$h_i = \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_1}^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_{\alpha}|} \right| \phi_i \right\rangle$$

la energía correspondiente al potencial coulombiano, que es el potencial clásico que ejerce el electrón en $|\phi_j(\vec{r}_2)|$ sobre el electrón en $|\phi_i(\vec{r}_1)|$, viene dada por

$$J_{ij} = \int \int |\phi_i|^2 |\phi_j|^2 \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2$$

y el término de intercambio o canje, que refleja como el electrón situado en \vec{r}_2 está intercambiándose (resonando) entre los orbitales ϕ_i y ϕ_j

$$K_{ij} = \int \int \phi_i^* \phi_j \phi_j^* \phi_i \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2$$

El origen de este término es puramente cuántico y aparece como consecuencia de la antisimetrización de la función de onda (principio de exclusión de Pauli).

Mediante el principio variacional, se modificará la forma de los orbitales hasta hallar el mínimo de energía. Como se puede comprobar en la Ec. 2.6, el mínimo es el mejor resultado que se puede obtener con la aproximación usada para la función de onda, y proporciona la energía de la configuración del estado fundamental del sistema.

$$\frac{\partial E}{\partial \phi_i} = 0 \quad (2.9)$$

La Ec. 2.9 forma parte de un sistema de ecuaciones para todos los orbitales ϕ_i . Resolviendo el sistema se llega a las ecuaciones de Hartree-Fock (para cada orbital) [17]

$$F_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.10)$$

donde $F_i = h_i + \sum_1^N (J_i - K_i)$ son los operadores de Fock y $\varepsilon_i = \langle \phi_i | F_i | \phi_i \rangle$ las energías a un electrón. El proceso de encontrar la forma de los orbitales se denomina método iterativo autoconsistente o SCF (*Self Consistent Field*):

1. Se hace una estimación inicial de los orbitales ϕ_i .
2. Se resuelve la Ec. 2.10 para cada orbital.
3. Si los orbitales obtenidos en el paso 2 difieren de los iniciales se repite este paso.

El ciclo finaliza cuando la diferencia entre los orbitales es inferior a un criterio de tolerancia SCF fijado.

Las ecuaciones de HF involucran derivadas parciales complejas y, en un principio, se empleaban funciones numéricas para resolverlas. En 1951 Roothan empleó por primera vez un desarrollo analítico de los orbitales atómicos. En moléculas y sólidos, este desarrollo analítico se denomina LCAO (*linear combination of atomic orbitals*) donde cada orbital ϕ_i se aproxima por una combinación lineal de orbitales atómicos χ , $\phi_i(\vec{r}) = \sum_k c_k \chi_k$.

Un caso particular de la aproximación LCAO es el desarrollo de los orbitales ϕ_i en exponenciales hidrogenoides (STOs *Slater type orbitals*) o gaussianas (GTOs, *Gaussian type orbitals*). Por otra parte, para los orbitales de core, que se ven poco afectados en el enlace, se suelen emplear ciertas aproximaciones:

- Core congelado: los coeficientes c_k son fijos.
- Potenciales de core efectivos: sobre los electrones de valencia se emplea un potencial efectivo que represente el core.

2.3. Mejoras a la teoría de Hartree-Fock

En el método de HF la función de onda total es el producto antisimetrizado de las funciones de onda a un electrón, por lo que se desprecia la correlación electrónica. Existen dos tipos de métodos que incluyen la interacción electrón-electrón.

En primer lugar están los métodos perturbativos, donde la correlación se introduce aplicando teoría de perturbaciones, esto es, como una perturbación de la función de onda. El más común es el modelo de Møller-Plesset [19], que introduce la correlación electrónica como una perturbación de segundo orden al hamiltoniano asociada la interacción electrón-electrón de corto alcance [4].

Las otras técnicas posteriores al HF se basan en métodos variacionales que incluyen la interacción electrón-electrón de largo alcance. Se pueden distinguir dos tipos de modelos variacionales: la teoría del *coupled-cluster*, basada en la representación exponencial de la función de onda exacta del problema [18] y los métodos de interacción de configuraciones, donde la función de onda se aproxima mediante la combinación lineal de determinantes de Slater, que representan los estados excitados del sistema [4].

En estos métodos de mejora de la función de onda Hartree-Fock, a medida que se introducen más determinantes de Slater aumenta enormemente el tiempo de computación, de forma que solo son viables para simular moléculas pequeñas y desde luego no para sólidos. Por esta razón, en las últimas décadas se ha abierto paso una técnica computacional alternativa de primeros principios, la DFT.

2.4. Teoría del Funcional de la Densidad

Como se ha dicho anteriormente, los métodos *ab initio* post-HF son demasiado costosos como para ser aplicados en moléculas de tamaño mediano y grande y en sólidos. En 1960 Walter Kohn comenzó a desarrollar una técnica alternativa, la DFT (*Density Functional Theory*), que adquirió su madurez computacional hacia la década de los 90 y ha ido desplazando a los métodos post-HF siendo en la actualidad la técnica mayoritariamente usada para los cálculos de primeros principios en átomos, moléculas y especialmente en sólidos. La DFT es un modelo de partícula independiente, que mejora considerablemente los resultados del HF con tiempos de computación similares. [17].

En los cálculos HF se hacen aproximaciones sobre la función de onda y el hamiltoniano usado es el exacto. La función de onda depende de las $3N$ coordenadas de los N electrones del sistema. En cambio, en la DFT no se hacen aproximaciones sobre la función de onda, que tiene un papel secundario en la teoría siendo la función central la densidad electrónica

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\psi(\vec{r})|^2 d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_N \quad (2.11)$$

Las funciones de onda de los sistemas multielectrónicos (átomos, moléculas y sólidos) son extraordinariamente complicadas: son complejas e involucran a todos los electrones, además de no ser observables. En contraposición, la densidad electrónica es un observable, además de ser una función positiva que solo involucra la posición $r=(x, y, z)$ del punto considerado y contiene, al igual que la función de onda, toda la información sobre el estado del sistema [17].

La energía total asociada al hamiltoniano del sistema (Ec. 2.2) es [17]

$$E = \langle H \rangle = \langle T \rangle + \langle V_{ee} \rangle + \langle V_{en} \rangle + \langle V_{nn} \rangle = \langle T \rangle + J + \langle V_X \rangle + E_C + \langle V_{en} \rangle + \langle V_{nn} \rangle$$

En esta expresión J es la energía coulombiana, $\langle V_X \rangle$ la de intercambio y E_C la de correlación electrónica. Además, en la DFT se llama energía externa (a los electrones) a $E_{ext} = \langle V_{en} \rangle + \langle V_{nn} \rangle$ más cualquier otra contribución externa. En otras palabras, es la energía correspondiente al potencial externo $v(\vec{r})$, que es la suma de todos los potenciales a los que están sometidos los electrones y que no son creados por ellos, lo que incluye el potencial de interacción electrón-núcleo V_{en} , núcleo-núcleo V_{nn} y los posibles potenciales aplicados mediante campos magnéticos o eléctricos externos: $v(\vec{r}) = V_{en} + V_{nn} + V_{ext}$

2.4.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Primer teorema de Hohenberg-Kohn. El primer teorema de HK garantiza que la energía del estado fundamental es un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental

$$E_0 = E_0[\rho_0(\vec{r})]$$

Mediante este teorema se establece que en el estado fundamental de un sistema el potencial externo $v(\vec{r})$ está determinado, salvo una constante aditiva, por la densidad electrónica $\rho_0(\vec{r})$ [17].

Además, la densidad electrónica se puede obtener a partir del potencial externo por medio del hamiltoniano. Combinando estos dos resultados se comprueba que la densidad electrónica del estado fundamental es única para cada potencial externo, lo que implica que están intrínsecamente relacionadas [17]. Debido a esto, se puede utilizar la densidad electrónica para obtener la energía del estado fundamental

$$E = F[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (2.12)$$

donde $F[\rho]$ es un funcional universal que proporciona la energía exacta pues contiene la energía cinética de los electrones y las interacciones entre electrones, incluyendo la energía de intercambio y correlación.

En principio, el primer teorema de Hohenberg-Kohn se restringía a estados fundamentales y no degenerados. Actualmente, se ha demostrado que la DFT es válida para cualquier estado fundamental, degenerado o no y para los estados excitados de menor energía de cada representación irreducible.

Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn. El segundo teorema de HK establece que la densidad electrónica exacta minimiza el funcional $E[\rho]$. Por tanto, utilizando la densidad electrónica, existe un principio variacional análogo al descrito en la Sección 2.2.2

$$\frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho} = 0$$

En estas condiciones, se determinará la energía para distintas densidades de prueba y la que proporcione el mínimo de energía será la más cercana a la correcta [17]. Ahora es preciso determinar un criterio para elegir las densidades de prueba.

2.4.2. Método de Kohn y Sham

Los teoremas de Hohenberg-Kohn establecen importantes principios sobre la densidad electrónica, pero no son prácticos a la hora de encontrar su funcional. El segundo punto clave de la DFT es el modelo de Kohn-Sham que permite obtener la energía exacta del estado fundamental empleado la configuración a un electrón, además de mostrar como estimar la energía de correlación electrónica de forma que se minimice el efecto de los errores.

En el modelo de Kohn-Sham se considera un sistema ficticio (S) de electrones independientes sometidos al potencial externo $v(\vec{r})$ con la propiedad de tener la misma densidad electrónica que el sistema de electrones real. Al tratarse de electrones independientes se puede aplicar el modelo de orbitales independientes de Hartree, que conduce a ecuaciones tipo Hartree [17]

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) \right] \phi_i^S(\vec{r}) = \varepsilon_i^S \phi_i^S(\vec{r}) \quad (2.13)$$

La función de onda total, densidad electrónica y energía cinética de S se pueden calcular de forma exacta. La clave ahora está en que la diferencia entre el sistema S y el sistema real es pequeña, como se explica a continuación.

En el sistema real de electrones no independientes la energía viene dada por la ecuación 2.12, que comparando con el sistema S se puede reescribir como

$$E = T_S[\rho] + J_S[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (2.14)$$

donde $E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (J[\rho] - J_S[\rho])$ es la energía de intercambio-correlación. Los dos primeros términos representan la energía cinética de correlación, mientras que los dos últimos dan cuenta del intercambio, la correlación electrónica y la corrección de autointeracción [17].

En la Ec. 2.14 todos los funcionales de la densidad son conocidos a excepción de $E_{XC}[\rho]$. Sin embargo, esta energía es muy pequeña frente a las demás de forma que, aunque es necesario hacer aproximaciones sobre dicho funcional de canje-correlación los errores no son grandes. El gran reto de la DFT es encontrar funcionales E_{XC} que no sean excesivamente complicados, de forma que los cálculos sean relativamente rápidos en sistemas complejos (como los sólidos) pero al mismo tiempo que los errores introducidos sean lo menores posibles, de forma que permitan tener suficiente precisión como para poder estudiar fenómenos tan delicados como los distintos tipos de enlace, transiciones de fase, magnetismo, etc. donde las diferencias de energía involucradas en la estabilidad de una estructura o fase pueden ser del orden de algunos meV.

Las ecuaciones a un electrón de Kohn-Sham para el sistema real de electrones son análogas a las de HF con el sistema ficticio S (Ec. 2.13), cambiando el potencial $v(\vec{r})$ por un potencial efectivo $v_{ef}(\vec{r})$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right] \phi_a^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_a^{KS} \phi_a^{KS}(\vec{r}) \quad (2.15)$$

donde el potencial efectivo $v_{ef}(\vec{r}) = V_{en}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(r')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} dr' + V_{XC}(\vec{r})$ contiene la interacción electrón-núcleo, la repulsión electrónica de origen coulombiano y el potencial de intercambio-correlación, que viene dado por la derivada de la energía de intercambio-correlación E_{XC} respecto a la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$

Estas ecuaciones son exactas y la única aproximación que se realiza es la del potencial de intercambio-correlación que, como ya se ha dicho, es una pequeña corrección.

2.4.3. Aproximaciones al potencial de intercambio y correlación

Los programas de primeros principios emplean potenciales de intercambio y correlación que se pueden obtener en base a distintas aproximaciones. La primera, que es la referencia de casi todas las demás, es la LDA (*local density approximation*) que se basa en un sistema de un gas de electrones de densidad homogénea y constante. En principio se aplica a sistemas en los que $\rho(\vec{r})$ varía suavemente, sin embargo, proporciona buenos resultados en un gran número de casos.

En esta aproximación el funcional de intercambio-correlación $E_{XC}[\rho]$ se divide en dos contribuciones, una de intercambio $E_X[\rho]$ y otra de correlación $E_C[\rho]$ que se calculan mediante técnicas de Monte Carlo [4].

La siguiente aproximación es la GGA (*generalized gradient approximation*), en la cual se añade el gradiente de la densidad electrónica, que da cuenta de la inhomogeneidad. Otras aproximaciones son la Meta-GGA, que incorpora densidad de energía cinética, los funcionales híbridos, que incluyen parte de intercambio exacto de la teoría HF y parte de intercambio y correlación de otro tipo de funcionales, Hiper-GGA, RPA etc.

2.5. Programas utilizados en este trabajo

La mayor parte de las simulaciones se han realizado con el programa Crystal, que calcula la estructura electrónica de sistemas periódicos mediante métodos HF y DFT con un gran número de funcionales de intercambio-correlación. En este trabajo se han usado funcionales híbridos, concretamente los funcionales B1WC (un funcional GGA con una mezcla de 16 % de canje exacto HF) y PW1PW (GGA con 20 % de canje exacto), que han sido ampliamente chequeados en cálculos en diversos sólidos iónicos, conduciendo en general a excelentes resultados de las geometrías de equilibrio, modos de vibración, estructura de bandas electrónicas, propiedades magnéticas etc. [20] [21].

El input del programa se divide en tres bloques: un primer bloque en el que se establece la geometría del sistema, esto es, grupo espacial, motivo, supercelda y sustituciones o desplazamientos atómicos si los hubiera, un segundo bloque, *basis set*, donde se establecen las funciones base de los orbitales atómicos ocupados de cada átomo, que se representan mediante combinaciones lineales de funciones gaussianas y un último bloque correspondiente al funcional.

Frente a otros programas existentes para cálculos DFT, Crystal presenta grandes ventajas. Por una parte, hace un uso completo de las simetrías del grupo espacial del sistema, de forma que es extraordinariamente rápido frente al resto de programas, especialmente cuanto mayor sea la simetría de la estructura cristalina. Por otra parte, la implementación de los funcionales híbridos es especialmente eficiente, lo que hace que su velocidad de cálculo también se vea acelerada. En cuanto a las limitaciones, la principal es que el uso de bases de orbitales atómicos de tipo localizado (gaussianas, en este caso) conduce a falta de precisión a la hora de calcular sistemas con enlaces muy deslocalizados, como es el caso de metales o sistemas con enlaces de Van der Waals.

Complementariamente se ha utilizado el programa ADF (*Amsterdam Density Functional*), un

programa de simulación molecular cuyo funcionamiento se basa también en primeros principios y que trabaja exclusivamente con métodos DFT [22].

Mediante este programa se han realizado simulaciones del complejo CuF_6^{4-} del compuesto Na_2CuF_4 aislado (*in vacuo*) y también considerando el campo eléctrico del resto de iones del cristal. Para esto último se ha seguido el siguiente procedimiento:

1. Con el programa Ewald se ha calculado la energía de interacción entre el potencial electrostático del resto de iones de la red y un electrón situado en miles de puntos de la región del complejo. El cálculo se ha realizado mediante un procedimiento autoconsistente mixto Ewald-Evjen, basado en dividir el potencial de interacción en dos contribuciones: de corto alcance, que converge con facilidad en el espacio real, y de largo alcance, que lo hace en el espacio recíproco o espacio de Fourier [23]. En este método se suponen cargas puntuales, que en nuestro problema son una buena aproximación, ya que los fluoruros son compuestos muy iónicos.
2. Se ha ajustado dicha energía potencial por medio de un conjunto de 300 cargas puntuales rodeando el complejo, de forma que el error fuese muy pequeño
3. Se han introducido en el input de ADF dichas cargas para simular el potencial del resto de la red.

Las principales ventajas del programa ADF son su velocidad, sus bases de alta calidad para todos los elementos y una integración numérica muy precisa [4].

3. Interacciones vibrónicas

En esta sección se estudiarán los conceptos fundamentales de las interacciones electrón-núcleo, también llamadas interacciones vibrónicas, que son fundamentales a la hora de entender las propiedades de muchos sistemas. El acoplamiento vibrónico es la causa que provoca la aparición de los efectos JT y PJT que mencionábamos en la introducción y que trataremos de explicar en apartados siguientes.

3.1. Formalismo del acoplamiento vibrónico

En moléculas y sólidos, la interacción entre electrones y núcleos se rige según las leyes de la mecánica cuántica. Concretamente, si tratamos con sistemas no relativistas y sin espín, para obtener la solución exacta al problema de la interacción vibrónica se deberían incluir los desplazamientos nucleares en el hamiltoniano y resolver la ecuación de Schrödinger correspondiente a un sistema no-adiabático, lo que constituye un problema tremendamente complicado. En su lugar, el acoplamiento vibrónico se suele modelizar en el marco de la aproximación adiabática [3]. El primer paso es resolver la ecuación electrónica para una geometría nuclear fija (geometría de referencia) y una vez resuelta se introduce de forma perturbativa el hamiltoniano de acoplamiento vibrónico, que se diagonaliza en la base de las funciones de onda electrónicas.

Partiremos de la división del hamiltoniano total (Ec. 2.2) en tres términos [3]

$$H = H_r + H_Q + V(\vec{r}, Q) \quad (3.1)$$

donde H_r representa la componente electrónica (cinética y de interacción electrón-electrón), H_Q es el término de la energía cinética de los núcleos y $V(\vec{r}, Q)$ incluye la interacción núcleo-núcleo y electrón-núcleo. Las coordenadas \vec{R} de las posiciones nucleares se sustituyen por las coordenadas Q , que representan todas las coordenadas nucleares correspondientes a los modos normales de vibración y son combinaciones lineales de las posiciones nucleares \vec{R} ponderadas por las masas.

Para desplazamientos nucleares cercanos al origen ($Q=0$) correspondientes a coordenadas Q_α de todos los posibles modos normales de vibración del sistema se puede desarrollar $V(\vec{r}, Q)$ en serie de Taylor [3]

$$V(\vec{r}, Q) = V(\vec{r}, 0) + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial Q_{\alpha}} \right) Q_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial^2 V}{\partial Q_{\alpha} \partial Q_{\beta}} Q_{\alpha} Q_{\beta} + \dots \quad (3.2)$$

Se define el operador acoplamiento vibrónico $W(\vec{r}, Q)$ como

$$W(\vec{r}, Q) = V(\vec{r}, Q) - V(\vec{r}, 0) = \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial Q_{\alpha}} \right) Q_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial^2 V}{\partial Q_{\alpha} \partial Q_{\beta}} Q_{\alpha} Q_{\beta} + \dots \quad (3.3)$$

Como se ha mencionado al inicio de la sección, el primer paso es obtener las funciones electrónicas en la geometría de referencia. Para ello, se tomará el primer término de la Ec. 3.2, $V(\vec{r}, 0)$, que es la energía potencial de los electrones en el campo de núcleos fijos en $Q=0$ (origen de coordenadas), y se resolverá la ecuación de Schrödinger electrónica [3]

$$[H_r + V(\vec{r}, 0)]\psi_{e,k}(\vec{r}) = E_{e,k}(0)\psi_{e,k}(\vec{r}) \quad (3.4)$$

obteniéndose las $\psi_{e,k}(\vec{r})$ y la energía de la APES, $E_{e,k}$, en la configuración nuclear de referencia. El subíndice e indica que estamos tratando con funciones de onda y energías electrónicas, mientras que el subíndice k representa el estado electrónico del sistema.

Para considerar ahora la perturbación del hamiltoniano vibrónico, se tiene que diagonalizar la matriz acoplamiento vibrónico $W(\vec{r}, Q)$ en la base de funciones obtenidas al resolver la ecuación electrónica 3.4, $\{\psi_{e,k}(\vec{r})\}$

$$\begin{vmatrix} W_{11} - E^\nu & W_{12} & \dots & W_{1k} \\ W_{21} & W_{22} - E^\nu & \dots & W_{2k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ W_{k1} & W_{k2} & \dots & W_{kk} - E^\nu \end{vmatrix} = 0 \quad (3.5)$$

expresión en la que los elementos de matriz son las constantes vibrónicas (Ec. 3.6), que caracterizan el acoplamiento entre los estados electrónicos y los desplazamientos nucleares

$$W_{ij} = \langle \Gamma | W | \Gamma' \rangle \quad (3.6)$$

donde los estados electrónicos se denotan con las correspondientes representaciones irreducibles (irreps) Γ, Γ' del grupo de simetría al que pertenezca el sistema.

La energía de la APES tras el acoplamiento (cerca del origen $Q = 0$) será

$$E_{e,k}(Q) = E_{e,k}(0) + E_k^\nu(Q) \quad (3.7)$$

donde $E_k^\nu(Q)$ son las soluciones de la Ec. 3.5, que representan la contribución vibrónica a la energía de la APES en el estado electrónico k .

Consideremos los elementos de matriz correspondientes al término lineal de $W(\vec{r}, Q)$ (Ec. 3.3)

$$F_{\Gamma^*}^{\Gamma\Gamma'} = \left\langle \Gamma \left| \frac{\partial V}{\partial Q_{\Gamma^*}} \right| \Gamma' \right\rangle \quad (3.8)$$

denominados constantes de acoplamiento vibrónico lineal, que representan el acoplamiento entre los estados electrónicos y los desplazamientos nucleares respecto a la posición en el estado de referencia (con la geometría nuclear fija) [3]. Según las reglas de selección, los modos de vibración Q_{Γ^*} para los que $F_{\Gamma^*}^{\Gamma\Gamma'}$ no es nula son aquellos que verifican $\Gamma^* \in \Gamma \otimes \Gamma'$ y se denominan modos vibrónicamente activos.

La constante correspondiente al modo totalmente simétrico A_1 , $F_{A_1}^{\Gamma\Gamma'}$, no se anula por simetría tanto para estados degenerados (donde $\Gamma = \Gamma'$ luego $A_1 \in \Gamma \otimes \Gamma$, ver tablas de productos directos [2]) como no degenerados, en este caso, para los elementos de matriz diagonales W_{ii} ($A_1 \in \Gamma_i \otimes \Gamma'_i$, para un desarrollo más detallado ver [3]). Debido a esto, el modo totalmente simétrico siempre es vibrónicamente activo. Así, se pueden dividir los elementos de matriz en dos contribuciones: los correspondientes al modo totalmente simétrico (términos elásticos) y a los demás modos (términos vibrónicos) [3].

Vamos a considerar ahora los elementos de matriz correspondientes a los términos cuadráticos (de segundo orden) del desarrollo de $W(\vec{r}, Q)$ (Ec. 3.3)

$$G_{\Gamma^*}^{\Gamma\Gamma'} = \frac{1}{2} \left\langle \Gamma \left| \frac{\partial^2 V}{\partial Q_{\Gamma^*}^2} \right| \Gamma' \right\rangle \quad (3.9)$$

De forma similar a la explicada en las constantes vibrónicas lineales, se pueden hacer combinaciones lineales de las derivadas $\frac{\partial^2 V}{\partial Q_{\Gamma^*}^2}$ según su simetría [3]:

- Combinación totalmente simétrica (irrep A_1): veremos más adelante que es una componente importante en la curvatura de la APES o constante de fuerza primaria $K_{0\Gamma^*}^\Gamma = \left\langle \Gamma \left| \frac{\partial^2 V}{\partial Q_{\Gamma^*}^2} \right| \Gamma \right\rangle$.
- Combinaciones propiamente vibrónicas: como se explicará posteriormente, contribuyen a la constante de fuerza con una componente vibrónica $K_{\Gamma^*}^\Gamma = K_{0\Gamma^*}^\Gamma - \sum \frac{|G_{Q_{\alpha,\beta}}^{\Gamma,\Gamma'}|^2}{\Delta_{\Gamma,\Gamma'}}$, donde $\Delta_{\Gamma,\Gamma'}$ es la diferencia energética entre los estados Γ y Γ' .

El acoplamiento vibrónico da lugar a dos tipos de efectos distintos, que pueden aparecer mezclados:

- Efecto Jahn-Teller: se da cuando el estado electrónico Γ está degenerado y el acoplamiento entre estados degenerados es dominante. Entonces, se trata de un efecto dominado por el término vibrónico lineal de primer orden de perturbaciones $F_{\Gamma*}^{\Gamma\Gamma'}$. En nuestro caso, estudiaremos el efecto $E_g \otimes e_g$, donde el estado electrónico es E_g (degeneración 2) que se acopla con un modo vibracional e_g (degeneración 2).
- Efecto pseudo Jahn-Teller: los estados electrónicos involucrados pueden estar degenerados o no, pero el acoplamiento dominante se da entre estados separados por un gap de energía. Por ejemplo, el estado fundamental, degenerado o no, se acopla y este acoplamiento es dominante con el primer estado excitado, que también puede estar degenerado o no. Se trata por tanto de un efecto en segundo orden de perturbaciones. Es importante notar que esta mezcla entre estados siempre se produce, pero puede ser grande o pequeña, dependiendo de la constante de acoplamiento vibrónico y de la diferencia de energía entre los estados Γ y Γ' . Para que haya interacción, la constante de acoplamiento $\langle \Gamma | W | \Gamma' \rangle$ tiene que ser no nula. Por tanto, en un efecto JT (donde domina el acoplamiento entre los estados Γ degenerados) siempre hay una contribución PJT. En general, cuando Γ es degenerado, compiten los dos efectos, pudiendo dominar uno u otro, dando lugar a fenómenos distintos.

A continuación vamos a analizar con más detalle ambos efectos, notando sus semejanzas y también sus importantes diferencias.

3.2. Efecto Jahn-Teller $E_g \otimes e_g$

En el efecto Jahn-Teller el acoplamiento se produce entre estados que están degenerados orbitalmente. Para que se dé esta situación, el sistema debe tener una configuración geométrica de alta simetría, que será la fase madre.

Jahn y Teller comprobaron mediante teoría de grupos que para este tipo de sistemas, a salvedad de las moléculas lineales, siempre hay un modo normal Q_α no totalmente simétrico para el cual la constante $F_{Q_\alpha}^{\Gamma\Gamma'}$ no es nula [7]. Por esta razón, introducir de forma perturbativa los términos de $W(\vec{r}, Q)$ provoca un levantamiento de la degeneración y conduce a valores de energía que, junto con el término debido a la interacción nuclear, provocan un desdoblamiento de la APES en n ramas [4]. Si se tiene en cuenta únicamente el término lineal del operador acoplamiento vibrónico, cuya contribución es la dominante [24], la energía total en cada punto de la APES es

$$E_k(Q) = E_{e,k}^0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} [K_{0\alpha} Q_\alpha^2] + E_k^\nu(Q_\alpha) \quad (3.10)$$

En esta ecuación $E_{e,k}^0$ representa la energía a orden cero (sin perturbar) del estado electrónico degenerado, un término constante que se eliminará trasladando el origen de energías, $\sum_{\alpha} K_{0\alpha} Q_\alpha^2$ es el término elástico armónico en el que el sumatorio se extiende a combinaciones lineales de modos vibrónicamente activos con simetría A_1 , $K_{0\alpha}$ es la denominada constante de fuerza primaria y $E_k^\nu(Q_\alpha)$ las energías propiamente vibrónicas. En el equilibrio el término elástico de primer orden se anula (forma parabólica).

Aunque la mayoría de las ideas que siguen son válidas para cualquier sistema con efecto JT, nos centraremos en el caso de sólidos y en particular en el sistema $\text{NaF}:\text{Cu}^{2+}$. Cuando se resuelve la ecuación electrónica para el complejo octaédrico CuF_6^{4-} , el estado fundamental es el E_g . Llamaremos $\{\psi_\theta, \psi_\varepsilon\}$ a las funciones de onda de los dos estados degenerados del multiplete E_g , donde ψ_θ corresponde al estado en el que el electrón desapareado se encuentra en el orbital $d_{x^2-y^2}$ y ψ_ε al del electrón desapareado en $d_{3z^2-r^2}$.

Con el procedimiento seguido por Jahn y Teller [7] se llega a que las vibraciones que proporcionan constantes vibrónicas lineales distintas de cero son el modo totalmente simétrico Q_a (que no reduce la simetría y por tanto no levanta la degeneración) y las dos vibraciones e_g degeneradas en energía, con coordenadas normales Q_θ (modo tetragonal) y Q_ε (modo ortorrómbico). Estas vibraciones se representan en la Figura 8

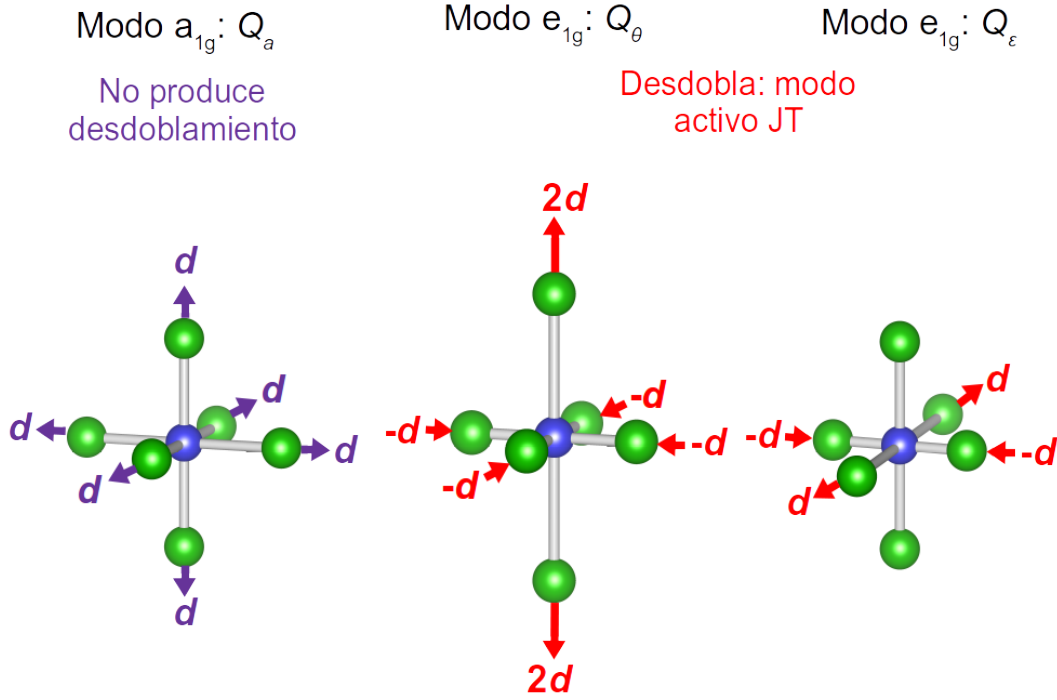


Figura 8: Vibraciones a_{1g} (con coordenada normal Q_a) y e_g (con coordenadas normales Q_θ y Q_ε) para una compleja de simetría octaédrica.

En el caso de la coordenada normal Q_a la constante vibrónica lineal es [4]

$$\left\langle \psi_\varepsilon \left| \frac{\partial V}{\partial Q_a} \right| \psi_\theta \right\rangle = \left\langle \psi_\theta \left| \frac{\partial V}{\partial Q_a} \right| \psi_\varepsilon \right\rangle = F_a \quad (3.11)$$

y para las coordenadas Q_θ y Q_ε

$$\left\langle \psi_\varepsilon \left| \frac{\partial V}{\partial Q_\theta} \right| \psi_\varepsilon \right\rangle = \left\langle \psi_\varepsilon \left| \frac{\partial V}{\partial Q_\varepsilon} \right| \psi_\theta \right\rangle = \left\langle \psi_\theta \left| \frac{\partial V}{\partial Q_\varepsilon} \right| \psi_\varepsilon \right\rangle = \left\langle \psi_\theta \left| \frac{\partial V}{\partial Q_\theta} \right| \psi_\theta \right\rangle = F_e \quad (3.12)$$

Partiendo de la simetría octaédrica y considerando solo el término elástico armónico y el término vibrónico lineal (posteriormente añadiremos los términos de orden superior), se define el hamiltoniano vibrónico efectivo como [3]

$$H_{ef} = \frac{1}{2} K_e (Q_\theta^2 + Q_\varepsilon^2) \mathbf{I} + F_e (Q_\theta \mathbf{U}_\theta + Q_\varepsilon \mathbf{U}_\varepsilon) \quad (3.13)$$

donde $K_e = \left\langle \psi_i \left| \frac{\partial^2 V}{\partial Q_i^2} \right| \psi_i \right\rangle$ es la constante de fuerza e \mathbf{I} , \mathbf{U}_θ y \mathbf{U}_ε son las matrices de Pauli

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \mathbf{U}_\theta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \mathbf{U}_\varepsilon = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

Pasando a coordenadas polares, $Q_\theta = \rho \cos \phi$ y $Q_\varepsilon = \rho \sin \phi$ y diagonalizando el hamiltoniano efectivo se obtiene la siguiente expresión para la energía de la APES [3]

$$E_{\pm}(\rho) = \frac{1}{2}K_e\rho^2 \pm F_e\rho \quad (3.15)$$

Según la Ec 3.15, la APES está definida por dos superficies de energía con $E_+ > E_-$ independientes de la coordenada angular ϕ . Su forma define una superficie de revolución con una circunferencia de mínimos equivalentes denominada “sombrero mejicano” (Figura 9)

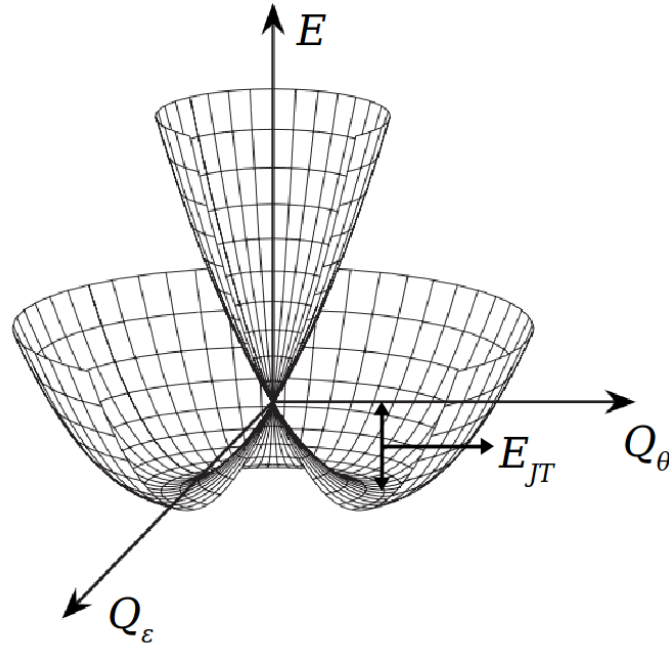


Figura 9: Desdoblamiento de la doble parábola propia de un estado E_g doblemente degenerado cuando se introducen los términos de acoplamiento vibrónico lineal con un modo vibracional e_g . La energía de estabilización Jahn-Teller, E_{JT} viene dada por la diferencia en energía entre el origen (simetría octaédrica) y la circunferencia de mínimos equivalentes.

Imponiendo la condición de mínimo en la Ec. 3.15

$$\frac{\partial E}{\partial \rho} = 0 \Rightarrow \rho_0 = \frac{F_e}{K_e}$$

y a partir del valor de ρ_0 se obtiene la energía de estabilización Jahn-Teller respecto a la geometría octaédrica

$$E_{JT} = E_-(\rho_0) = \frac{-F_e^2}{2K_e} \quad (3.16)$$

Con este resultado se comprueba que la constante vibrónica lineal F_e representa la intensidad del acoplamiento vibrónico lineal, pues a medida que aumenta F_e se incrementa la profundidad del pozo.

En la Figura 10 se representa un corte transversal con el plano $Q_\epsilon = 0$ del potencial de “sombrero mejicano”, así como las contribuciones a la APES que aparecen en la Ec. 3.15. Se señalan ρ_0 y la energía de estabilización JT

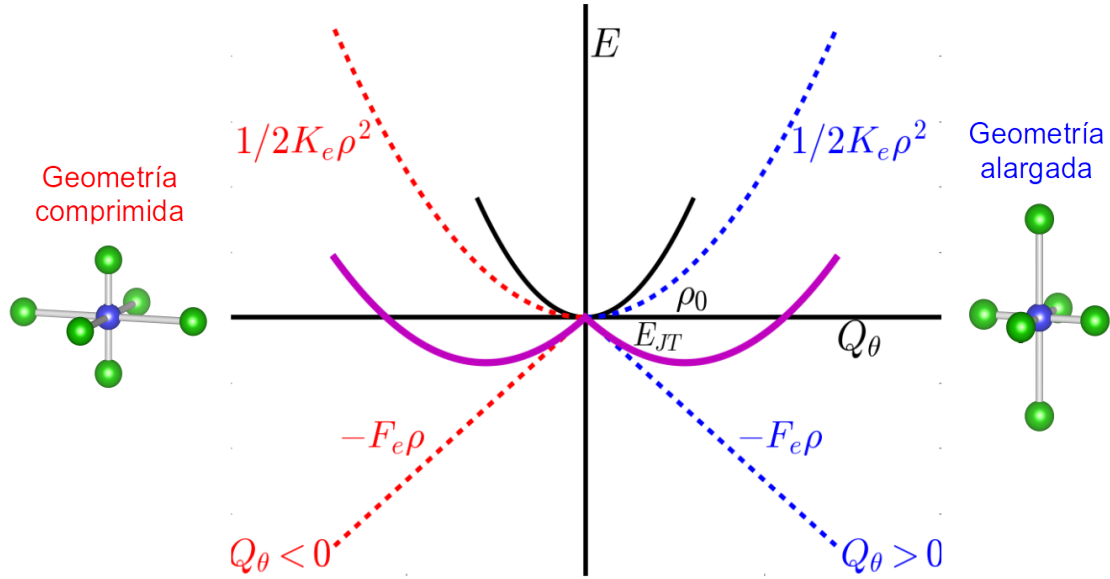


Figura 10: Corte de la APES con el plano $Q_\epsilon = 0$. En negro se representa la geometría octaédrica y en morado las geometrías alargada (derecha) y comprimida (izquierda) con sus contribuciones de segundo orden (cuadrática) elástica y de primer orden (lineal) JT.

En principio, parece que la ganancia de energía es la misma para $Q_\theta > 0$ (alargado) y $Q_\theta < 0$ (comprimido), por lo que ambas geometrías deberían ser igualmente probables. Sin embargo, experimentalmente se observa que la mayoría son alargadas. Para explicar este hecho es preciso tener en cuenta términos de orden superior involucrados en el acoplamiento vibrónico. Los términos vibrónicos cuadráticos y superiores son despreciables [24]. El término elástico de tercer orden (que da cuenta de la anarmonicidad de las APES, que siempre existe en la naturaleza) es, normalmente, el más importante [24], por lo que es el que estudiaremos

$$F_a^{(3)}(Q_\theta^3 - 3Q_\theta Q_\epsilon^2)\mathbf{I} = F_a^{(3)}\rho^3 \cos(3\phi)\mathbf{I} \quad (3.17)$$

Cuando se introduce la anarmonicidad, surge una dependencia del mínimo de energía con el ángulo ϕ , desapareciendo la circunferencia de mínimos equivalentes

$$E_{\min} = -E_{JT} - (F_a^{(3)}\rho^3 + F_e^{(2)}\rho^2) \cos(3\phi) \quad (3.18)$$

De esta forma, la APES de la Figura 9 se deforma, apareciendo tres mínimos equivalentes, que se alternan con tres puntos de silla lo que se conoce como potencial de “tricornio” (Figura 11)

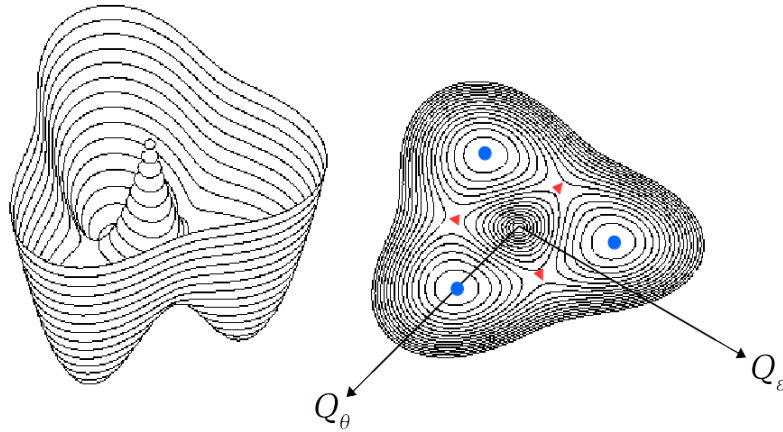


Figura 11: Desdoblamiento del potencial de “sommbrero mejicano” a “tricornio”. Los círculos azules representan los tres mínimos locales, mientras que los triángulos rojos se sitúan sobre los puntos de silla.

Además, se debe tener en cuenta la posible mezcla o hibridación del estado fundamental con estados excitados (efecto PJT), que en muchos casos no es despreciable. Normalmente, la mezcla más importante va a ser entre orbitales 3d y 4s, siempre que esté permitida por simetría. Esta mezcla no tiene una expresión analítica, por lo que hay que calcular numéricamente cada caso, tarea que no es sencilla. Este término, que contribuye a la deformación del “sombrero mejicano” hacia el “tricornio”, se ha calculado para el sistema NaCl:Rh^{2+} y algunas moléculas triangulares [24], donde se ha encontrado que normalmente es menor que la anarmonicidad, pero depende de cada sistema.

Tanto la anarmonicidad como la mezcla de orbitales 3d-4s favorecen que, por lo general, los tres mínimos correspondan a geometrías tetragonales alargadas (en los tres ejes espaciales). Por su parte, los tres puntos de silla representan las tres posibles geometrías comprimidas. Los demás puntos representan casos intermedios, entre los que se incluyen los correspondientes al modo Q_ε que se representaba en la Figura 8. Estos casos no se han estudiado debido a que son situaciones inestables que no se pueden observar experimentalmente.

Es importante notar la existencia de una barrera, B , cuyo valor viene dado por la diferencia de energía entre los mínimos y los puntos de silla. En la Figura 12 se representa un corte con el plano $Q_\varepsilon = 0$, donde se distinguen la barrera y la energía de estabilización Jahn-Teller. Es muy importante darse cuenta de que el valor de la barrera de energía B es extremadamente pequeño (normalmente está entre unas centésimas y, en los casos más extremos, una décima de eV [25]), mientras que la energía de estabilización JT, E_{JT} , es mayor (normalmente de décimas de eV [24]). También hay que darse cuenta de que el paso entre dos mínimos se produce a través de un punto de silla, superando la barrera B , no a través del origen (superando la energía de estabilización E_{JT}). Además, un valor de $B > 0$ significa que el estado fundamental corresponde a un complejo alargado (lo habitual), mientras que $B < 0$ corresponde a la situación comprimida (casos muy raros)

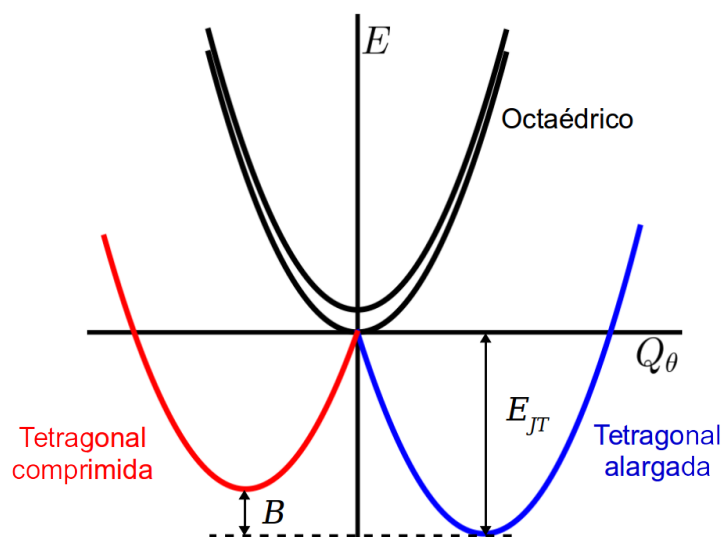


Figura 12: Desdoblamiento de la APES correspondiente al estado E_g en la geometría octaédrica debido al acoplamiento vibrónico. Se representan las curvas correspondientes a las geometrías tetragonales alargada y comprimida, mostrándose la barrera B entre los mínimos y los puntos de silla y la energía de estabilización del efecto JT, E_{JT} .

Como hemos visto, la contribución principal a la deformación del “sombrero mejicano” se debe a la anarmonicidad, que normalmente estabiliza las distorsiones tetragonales alargadas, pues los mínimos de energía corresponden a complejos con geometría alargada y los puntos de silla a complejos en situación comprimida. Por esta razón, son las que se observan experimentalmente

en la mayoría de los casos. El único caso en el que se ha encontrado un verdadero efecto JT comprimido, esto es, partiendo de una situación inicial de degeneración orbital (simetría cúbica), es el CaO:Ni^+ [25]. El análisis de la energía de las barreras en diferentes sistemas JT muestra que el origen de la geometría comprimida en este compuesto impurificado descansa en el valor positivo de la constante $F_a^{(3)}$.

En principio los tres pozos que se representan en la Figura 11 son equivalentes, sin embargo, los cristales poseen defectos que se traducen en pequeñas tensiones en la red, las denominadas *random strains*, que suelen ser del orden de 10^{-3} - 10^{-4} eV (muy inferiores a la barrera) [24] y provocan la estabilización de uno de los tres mínimos. Como consecuencia de esto, en cada complejo del cristal la distorsión se produce en una de las tres direcciones espaciales. Este es el denominado efecto Jahn-Teller estático. Existe además un efecto Jahn-Teller dinámico, que se puede dar por reorientación de la geometría debida a saltos térmicos entre los mínimos (efecto JT dinámico incoherente) o por efecto túnel cuando la barrera es lo suficientemente pequeña: $B/\hbar\omega < 1$ (efecto JT dinámico coherente).

Finalmente, hay que resaltar que en el caso de los sólidos aún puede haber otras contribuciones a la energía que modifiquen o incluso destruyan el efecto JT. Por ejemplo, las interacciones magnéticas pueden ser relevantes en muchos materiales, típicamente en óxidos pero no en fluoruros, introduciendo modificaciones en el efecto. Como ya se ha indicado, en el caso de sólidos donde la estructura madre es de baja simetría hay una anisotropía, de forma que las diferencias de la energía elástica entre las distintas direcciones cristalinicas suelen ser mucho mayores que la barrera B , destruyendo el efecto JT. Además, en cristales iónicos de baja simetría hay que considerar el campo eléctrico creado por los demás iones sobre los electrones del complejo, que suele introducir diferencias de energía entre las diferentes direcciones de algunas décimas de eV, siendo así muy superiores a la barrera JT y contribuyendo también a la destrucción del efecto.

3.3. Efecto pseudo Jahn-Teller

En los complejos CuF_6^{4-} estudiados, el efecto PJT surge por la acoplamiento del estado fundamental (degenerado en el caso del NaF:Cu^{2+}) con otros estados excitados, sean de carácter 3d, 4s etc. o bien de los ligandos F^- (estados de transferencia de carga).

Si domina el efecto JT, el efecto PJT contribuye a la deformación del “sombrero mejicano” a “tricornio”. Generalmente, esta contribución no tiene una forma analítica sencilla, por lo que hay que calcularla numéricamente en cada caso [24].

Es preciso aclarar que el nombre de efecto pseudo Jahn-Teller es poco afortunado, pues puede inducir a pensar que se trata de un efecto JT con una pequeña perturbación que puede despreciarse. Esto no corresponde con la realidad física, se trata de un efecto con distinto origen (el acoplamiento de estados no degenerados, que aparece en segundo orden de perturbaciones en lugar de primer orden) y resultados distintos, como veremos posteriormente. Es importante notar que en el efecto PJT no hay limitaciones en cuanto a la separación en energía entre los estados involucrados en el acoplamiento vibrónico [26], como se demostrará al final de la sección. Este es el caso de la molécula de NH_3 , en la que los estados que se acoplan tienen separaciones del orden de la decena de eV [3].

El efecto PJT se desarrollará en el marco de un modelo simplificado, considerando únicamente la interacción entre dos niveles Γ_i y Γ_j con la misma constante de fuerza primaria K_0 , que están separados 2Δ en energía y acoplados por un modo vibracional Q que pertenece al producto de sus irreps ($\Gamma \in \Gamma_i \otimes \Gamma_j$). Asimismo, solo se incluirá el término vibrónico lineal FQ con $F = \langle \Gamma_i | \frac{\partial V}{\partial Q} | \Gamma_j \rangle \neq 0$. Además, hay que notar que en este modelo solo se considera el complejo, sin embargo, en un sólido hay efectos provocados por el resto del cristal como son los efectos

elásticos (isótropos y anisótropos), el potencial del resto de la red, efectos cooperativos entre dipolos eléctricos o magnéticos si los hubiera etc. Estos términos supondrían una contribución adicional a la constante de fuerza K_0

El hamiltoniano vibrónico efectivo es, en este caso

$$H_{ef} = \frac{1}{2}K_0Q^2\mathbf{I} + FQ\mathbf{U}, \quad \mathbf{U} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

donde K_0 es la constante de fuerza primaria (sin considerar el acoplamiento vibrónico) que siempre es positiva para cualquier sistema poliatómico en la configuración de alta simetría [26], [27].

Para determinar la APES de los estados Γ_i y Γ_j bajo vibraciones nucleares Q se diagonaliza la matriz acoplamiento vibrónico [26]

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}K_0Q^2 + \Delta - E & FQ \\ FQ & \frac{1}{2}K_0Q^2 - \Delta - E \end{vmatrix} = 0 \quad (3.20)$$

cuya solución representa la energía de los estados electrónicos Γ_i (E_-) y Γ_j (E_+)

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}K_0Q^2 \pm \sqrt{\Delta^2 + F^2Q^2} = \frac{1}{2}K_0Q^2 \pm \Delta \sqrt{1 + \left(\frac{FQ}{\Delta}\right)^2} \quad (3.21)$$

Considerando que $\frac{FQ}{\Delta}$ es pequeño (aproximación que siempre se cumple, pues los desplazamientos Q siempre lo son) se puede desarrollar la raíz de la Ec. 3.21 en serie de Taylor hasta segundo orden

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}K_0Q^2 \pm \Delta \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{FQ}{\Delta} \right)^2 \right] = \frac{1}{2}K_0Q^2 \pm \Delta \pm \frac{1}{2} \frac{F^2}{\Delta} Q^2 \pm \dots \quad (3.22)$$

Es posible agrupar los términos que acompañan a $\frac{1}{2}Q^2$ en una nueva constante de fuerza

$$K_{\pm} = K_0 \pm K_{\nu} \quad (3.23)$$

donde el segundo término [26],

$$K_{\nu} = \frac{F^2}{\Delta} = \frac{\left| \left\langle \phi_i \left| \left(\frac{\partial H}{\partial Q} \right)_0 \right| \phi_j \right\rangle \right|^2}{\Delta} \quad (3.24)$$

es la contribución a la constante de fuerza que provoca el acoplamiento vibrónico. Por tanto, en este modelo sencillo K_0 recoge todas las contribuciones a K con la densidad electrónica congelada, mientras que K_{ν} recoge las contribuciones que dependen de cambios en la densidad electrónica debidos a mezclas vibrónicas del estado fundamental con estados excitados.

En el estado de mayor energía, Γ_j , K es siempre positivo (pues $K_0 > 0$). Sin embargo, estudiando su signo en el nivel de menor energía se pueden dar dos casos (ver Figura 13)

- **$K > 0$:** efecto PJT débil. El valor de la constante K del estado de menor energía (E_-) disminuye. La curvatura de la APES se reduce pero mantiene el mínimo en $Q = 0$, por lo que no se reduce la simetría.
- **$K < 0$:** efecto PJT fuerte. Aparece una frecuencia de vibración imaginaria ($\omega = \sqrt{K/\mu}$, donde μ es la masa reducida del sistema) y la curvatura de la APES en el estado de menor energía cambia. El mínimo en $Q = 0$ se convierte en un máximo, por lo que aparece una inestabilidad en ese punto, lo que provoca una bajada espontánea de la simetría del sistema.

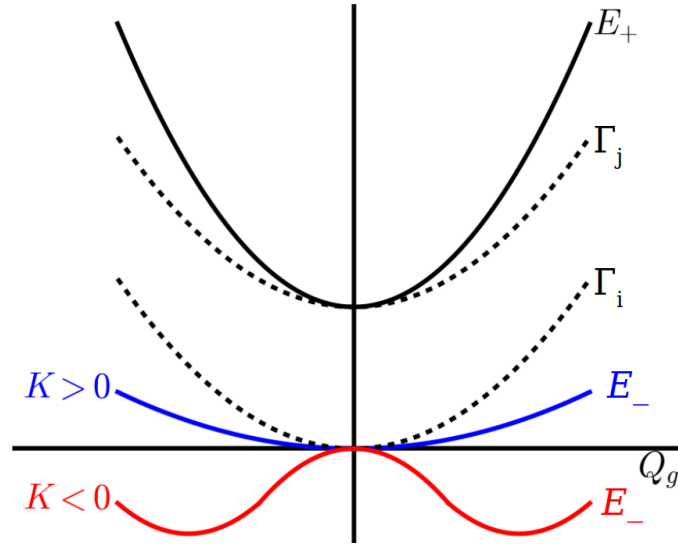


Figura 13: APES correspondientes a un efecto pseudo Jahn-Teller débil (azul) y fuerte (rojo, inestabilidad en $Q = 0$). Las líneas discontinuas representan las APES de los estados Γ_i y Γ_j en ausencia de acoplamiento vibrónico.

Si hubiera más de dos estados electrónicos involucrados en el acoplamiento, la contribución vibrónica a la constante de fuerza vendría dada por [3]

$$K_\nu = \sum_i \frac{F_i^2}{\Delta_i} \quad (3.25)$$

donde el sumatorio incluye el estado fundamental y todos los estados excitados que se acoplan mediante un modo vibracional.

Por último, atendiendo a las Ec. 3.23 y 3.24, se comprueba que la condición para la separación energética entre estados es $\Delta < \frac{F^2}{K_0}$, luego si F es grande y K_0 es pequeño, la separación 2Δ puede tener un valor elevado, como se apuntaba al inicio de la sección.

Este modelo sencillo permite ver claramente la importancia de las mezclas vibrónicas con estados excitados para entender el ablandamiento de las constantes de fuerza, llegando a provocar inestabilidades en su caso. Sin embargo, hay que notar que no permite ver las diferentes contribuciones a K_0 y K_ν , ni cuantificarlo. Este es un problema crucial, pero de muy complicada resolución numérica.

En la Sección 5 veremos que la anisotropía y el potencial del resto de la red tienen una influencia muy importante sobre los estados electrónicos y determinan como se realiza el acoplamiento vibrónico que, en el caso del Na_2CuF_4 es PJT a través de un modo Q ortorrómbico.

3.4. Diferencias entre los efectos JT y PJT

Los efectos JT y PJT surgen como resultado del acoplamiento vibrónico entre electrones y núcleos aunque presentan notables diferencias que es importante subrayar.

1. En el efecto JT el acoplamiento se produce entre estados electrónicamente degenerados, como precisan las condiciones del teorema de JT. Esto implica que dichos estados tienen que pertenecer a la misma irrep de simetría. En contraposición, en el efecto PJT un estado Γ_i se mezcla con estados excitados cuya simetría Γ_j puede ser distinta, sin más condición de que la constante de acoplamiento F_{ij} sea no nula.

2. El efecto JT es fundamentalmente un efecto perturbativo de primer orden entre los estados degenerados considerados. En cambio, el efecto PJT se da en segundo orden de perturbaciones, debido a la mezcla con estados excitados.
3. Siempre hay mezclas con estados excitados, de forma que siempre hay efecto PJT, que puede ser débil o fuerte. Por el contrario, el efecto JT sólo se puede producir en el caso de que el estado considerado tenga degeneración orbital y, en este caso, siempre compite con el efecto PJT. Si la intensidad del acoplamiento PJT es débil, sólo intervendrá como una corrección al efecto JT, mientras que si es fuerte puede llegar a dominar al efecto JT.
4. En cuanto a las distorsiones, las que se producen en el efecto JT son siempre *on-center*, es decir, se produce movimiento de los ligandos pero no del átomo central del complejo, mientras que el efecto PJT puede ser *on-center* u *off-center*, dependiendo de los modos Q que intervengan en el acoplamiento vibrónico. Por ejemplo, en el sistema $\text{CaF}_2:\text{Cu}^{2+}$, el Cu^{2+} ablanda su K por acoplamiento PJT permaneciendo *on-center*, mientras que en $\text{SrF}_2:\text{Cu}^{2+}$ el Cu^{2+} se mueve *off-center* por acoplamiento PJT que produce una $K < 0$ [28]. Es importante notar que en las distorsiones *off-center* aparecen un momento dipolar eléctrico, por lo que se deben tener en cuenta los efectos cooperativos debidos a los dipolos eléctricos, algo especialmente importante en compuestos puros, como ocurre, por ejemplo, en la ferroelectricidad de BaTiO_3 [3].
5. Por último, si uno se fija en la expresión de la energía en el efecto JT (Ec. 3.15) se puede comprobar que cuando la coordenada normal Q tiende a cero domina el término lineal, lo que da lugar a una intersección cónica en el origen, como se ve reflejado en la Figura 10. A diferencia de esto y como se puede observar en la Figura 13, en el efecto PJT la APES tiene forma parabólica (con K positiva o negativa) en $Q = 0$.

Esta sección se ha incluido debido a la gran confusión que existe en el estudio del efecto JT y entre los efectos JT y PJT., que se pone de manifiesto en numerosas publicaciones. Por ejemplo, Halcrow [29] ilustra la distorsión JT en complejos con diferentes tipos de ligandos, lo que rompe la simetría e invalida el teorema de JT. Además, identifica la energía de estabilización JT, E_{JT} , con la barrera [30], siendo magnitudes totalmente diferentes como se ha descrito en la Sección 3.2. Por su parte, Reinen y Hitchman [31], [32] introducen una tensión que destruye los tres mínimos equivalentes propios de un efecto JT.

4. Efecto Jahn-Teller en NaF:Cu²⁺

Como se ha descrito en la Sección 1.4, el primer material estudiado es el NaF impurificado con Cu²⁺. La impureza de Cu²⁺, que sustituye a un ión de Na⁺, ocupa un sitio de simetría octaédrica dentro de la red de NaF. En virtud de la compensación de carga se produce una vacante de Na⁺. Experimentalmente se ha detectado que la vacante está cerca del complejo y que es la que provoca que las distorsiones no sean debidas a efecto JT. Sin embargo, nosotros trabajamos con un sistema ideal donde la vacante está muy alejada y no afecta al complejo (como ocurre en NaF:Ag²⁺), de forma que las distorsiones se deban únicamente a efecto JT.

Como el estado fundamental del ión Cu²⁺ es un doblete E_g, se produce una inestabilidad debida al acoplamiento vibrónico E_g⊗e_g, reduciéndose la simetría de octaédrica O_h a tetragonal D_{4h} alargada, como se vio en la Sección 3.2. Mediante este estudio se pretende poner un ejemplo de un sistema que sufre distorsión JT, cuantificando el valor de la barrera y de la energía de JT.

4.1. Barrera de energía

En primer lugar se ha realizado un chequeo para comprobar que el programa proporciona resultados precisos. Para ello, se ha optimizado la geometría del compuesto NaF puro, comprobando que las distancias interatómicas se ajustan a las experimentales. En esta simulación se obtuvo una distancia Na⁺-F⁻ de 2.302 Å, siendo la experimental 2.305 Å, resultado que presenta una discrepancia de tan sólo 0.3 pm (error del 0.1 %).

En el siguiente paso se introdujo la impureza de Cu²⁺. Al igual que en el compuesto puro, las primeras simulaciones realizadas han sido las optimizaciones de la geometría para obtener los mínimos de energía correspondientes a una geometría tetragonal D_{4h} alargada y comprimida.

En el input de Crystal se introduce la supercelda, cuyo tamaño tiene que ser suficiente para que la carga extra que aporta el Cu²⁺ no interfiera en los cálculos, la geometría (alargada o comprimida según el caso), las bases y el funcional. En los primeros cálculos (sistema puro) se utilizó el funcional B1WC con bases AE (*all electron*) cortas, es decir, con pocas funciones gaussianas. Este tipo de bases causaba problemas de convergencia cuando se introducía la impureza. Por esta razón, para los siguientes cálculos (sistema NaF:Cu²⁺) se ha empleado el PW1PW con bases triple-ζ con una función de polarización (pob_TZVP), más extensas. Se ha utilizado el funcional PW1PW porque las bases pob_TZVP empleadas fueron optimizadas usando dicho funcional, por lo que proporciona mejores resultados. Como se explicó en la Sección 2.5 los funcionales híbridos empleados incorporan un cierto porcentaje de intercambio exacto HF, están ampliamente chequeados y proporcionan resultados muy precisos tanto para la geometría como para las barreras.

En las primeras simulaciones se utilizó una supercelda convencional 2x2x2, de 64 átomos, con la que se presentó el siguiente problema: dado que la sustitución del ión Na⁺ (cuyo radio iónico es R_{Na⁺} = 1.16 Å) por un ión de tamaño mucho menor Cu²⁺ (radio iónico R_{Cu²⁺} = 0.87 Å) provoca una importante relajación de varias capas de iones alrededor de la impureza, esta primera supercelda resultó demasiado pequeña para poder describir adecuadamente los efectos. Esto se representa en la Figura 14, donde se puede ver que los iones F⁻ se desplazan, sin embargo, el Na⁺ señalado con una flecha negra se mantiene fijo (pues las constantes de fuerza de los enlaces Na⁺-F⁻, K', son iguales), por lo que no es posible reproducir correctamente relajación.

Solucionar este problema supuso el uso de una supercelda mayor, de 128 átomos. Es importante notar el coste en tiempo de computación que esto conlleva pues, con la supercelda de 64 átomos las optimizaciones de geometría duraron 90-100 horas, que aumentaron hasta 230-250 con el uso de una supercelda mayor.

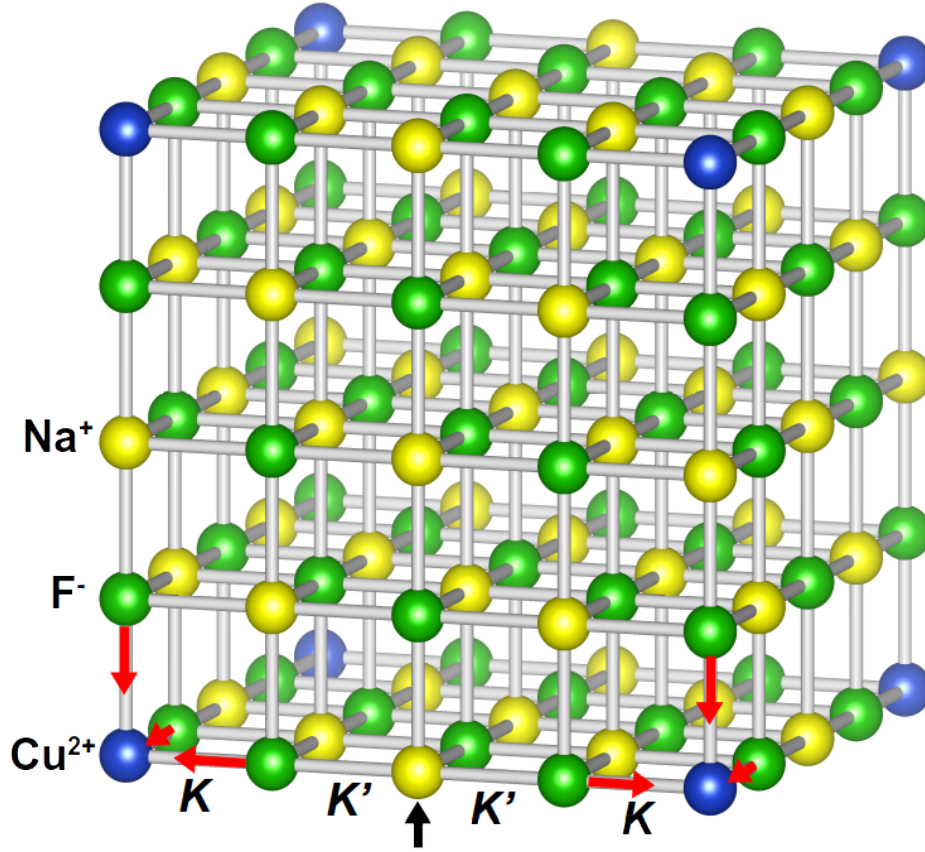


Figura 14: Supercelda convencional de 64 átomos utilizada en las primeras simulaciones del sistema $\text{NaF}:\text{Cu}^{2+}$, sobre la que se representan los desplazamientos de los ligandos de F^- y se indica (flecha negra) el átomo de Na^+ que se mantiene inmóvil. Se detallan las constantes de fuerza de los enlaces.

Con una supercelda primitiva $4 \times 4 \times 4$, de 128 átomos, nos encontramos en una situación en la que entre los ligandos de F^- que rodean al Cu^{2+} no se sitúa un único ión de Na^+ . De esta forma, cuando se introduce el ión de Cu^{2+} y los F^- se desplazan hacia este según un modo a_{1g} , el Na^+ y las siguientes capas de iones pueden sufrir una relajación, introduciéndose así las interacciones a más vecinos. Además, el aumento del tamaño de la supercelda mejora los resultados en lo referente a la presencia de una carga positiva extra, pues está más distribuida dentro de la supercelda.

A continuación se expondrán los resultados obtenidos en las optimizaciones de geometría. Las distancias interatómicas $\text{Cu}^{2+}-\text{F}^-$ optimizadas y la diferencia de energía entre los mínimos alargado (estado fundamental ${}^2\text{B}_{1g}$) y comprimido (estado fundamental ${}^2\text{A}_{1g}$) utilizando la supercelda primitiva $4 \times 4 \times 4$ se recogen en la Tabla 1

Geometría	$R_{\text{ec}}/\text{\AA}$	$R_{\text{ax}}/\text{\AA}$	E/eV
${}^2\text{B}_{1g}$	1.953	2.255	0.0
${}^2\text{A}_{1g}$	2.116	1.912	0.026

Tabla 1: Energías relativas obtenidas en los cálculos para las dos geometrías, alargada (${}^2\text{B}_{1g}$) y comprimida (${}^2\text{A}_{1g}$), correspondientes al efecto JT en $\text{NaF}:\text{Cu}^{2+}$. El mínimo de energía se fija en la configuración de equilibrio de la geometría alargada, de forma que la energía de la configuración comprimida es la barrera de energía B del efecto JT. Las distancias interatómicas desde el Cu^{2+} a los cuatro ligandos F^- del plano ecuatorial son R_{ec} y a los dos situados en el plano axial R_{ax} .

La diferencia entre la distancia $\text{Cu}^{2+}-\text{F}^-$ axial y ecuatorial es $R_{\text{ax}} - R_{\text{ec}} = 0.302 \text{ \AA}$ en la geometría

alargada y de $|R_{\text{ax}} - R_{\text{ec}}| = 0.204 \text{ \AA}$ en la comprimida, lo que pone de manifiesto que la distorsión JT es apreciable y mayor en el primer caso. Además, se observa una relajación fuerte según el modo a_{1g} , con una diferencia de 0.253 \AA entre la distancia ión central-ligando en el compuesto NaF puro ($R_{\text{oct}} = 2.305 \text{ \AA}$) y en la geometría octaédrica cuando se introduce el ión de Cu^{2+} ($R'_{\text{oct}} = 2.052 \text{ \AA}$).

Los valores de energía recogidos en la Tabla 1 muestran que la energía de equilibrio en la configuración alargada es inferior a la calculada en la configuración comprimida, de forma que el estado fundamental es ${}^2\text{B}_{1g}$. Como hemos visto, la diferencia entre las energías de equilibrio en ambas configuraciones es la barrera (ver Sección 3.2), que tiene un valor

$$B = 0.026 \text{ eV}$$

Si bien este valor de la barrera tiene que interpretarse con cierta cautela debido a que las diferencias de energías son de centésimas de eV, valores que se encuentran en el límite de precisión de los cálculos, nos permite hacernos una idea del orden de energía de la barrera, siendo similar al encontrado en otros compuesto que presentan efecto JT [3] [25].

4.2. Energía de estabilización Jahn-Teller

La energía de estabilización Jahn-Teller (ver Sección 3.2) representa la ganancia neta de energía que experimenta el sistema cuando se produce la distorsión desde la geometría octaédrica hasta la tetragonal alargada por efecto JT. Para determinar su valor se han realizado una serie de cálculos *single point*, en los que se ha procedido de la siguiente manera: a partir de las geometrías de equilibrio obtenidas en las optimizaciones alargada y comprimida se aplican distorsiones tetragonales (simetría D_{4h}) sobre el complejo CuF_6^{4-} , siguiendo la coordenada normal Q_θ y calculando la energía para cada distorsión.

Este tipo de simulaciones permiten recuperar la situación octaédrica, tomando la geometría de equilibrio alargada o comprimida según el caso, y aplicándole distorsiones tetragonales comprimiendo o alargando las distancias metal-ligando del complejo.

Mediante esta serie de cálculos se ha obtenido la energía de estabilización Jahn-Teller, que es la diferencia entre la energía correspondiente a la geometría octaédrica (punto $d=0 \text{ \AA}$ en la Figura 15) y la tetragonal alargada ($d=0.1 \text{ \AA}$)

$$E_{JT} = 0.225 \text{ eV}$$

Además del valor de la energía de estabilización, se ha obtenido un corte transversal del “tricornio” con el plano $Q_\epsilon = 0$, que se representa en la Figura 15. Las simulaciones permiten, además de obtener la curva mediante cálculos *single point* alrededor del mínimo de energía (geometría alargada), estabilizar la geometría comprimida y calcular las energías correspondientes a distorsiones entorno al punto de silla.

En la Figura 15 se puede observar que el mínimo en la geometría alargada está más desplazado respecto a la geometría octaédrica que el correspondiente a la geometría comprimida, lo que pone de manifiesto que la distorsión es mayor en el caso alargado, como se había indicado en párrafos anteriores. Además, debido a la anarmonicidad la curvatura es menor en el caso tetragonal alargado que en el comprimido, por lo que la constante de fuerza del enlace también será inferior.

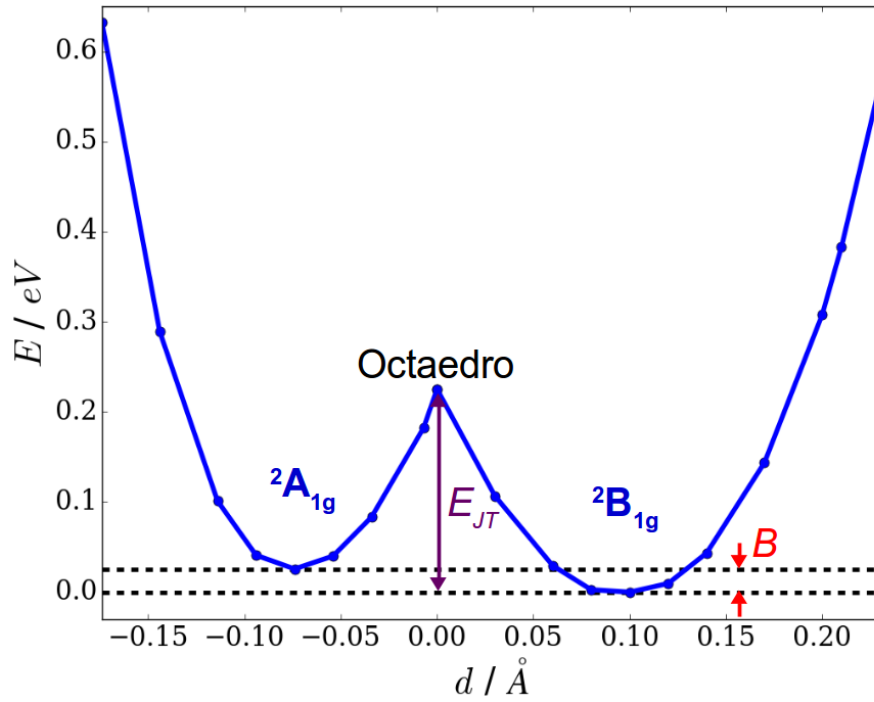


Figura 15: Superficies de energía potencial correspondientes a una distorsión tetragonal según la coordenada Q_θ . Se indican la barrera B y la energía de estabilización JT E_{JT}

Puede verse que la barrera B entre las configuraciones alargada y comprimida es un orden de magnitud inferior a la energía de estabilización JT. Recordemos que el efecto JT se destruirá siempre que haya algún efecto externo (campo eléctrico, anisotropía elástica, etc.) que introduzca perturbaciones en el sistema con energías superiores a la barrera B . Este no es el caso, normalmente, de las *random strains*, cuyos valores suelen ser del orden de 10^{-3} - 10^{-4} eV [24]. Sin embargo, en el siguiente capítulo, veremos que sí es el caso de la anisotropía elástica y el campo eléctrico del resto de iones en la red Na_2CuF_4 .

5. Estudio computacional del sistema Na_2CuF_4

Esta sección está dedicada a realizar un análisis de los datos experimentales del sistema Na_2CuF_4 , explicando el origen de su baja simetría mediante un estudio computacional de primeros principios centrado en diferentes aspectos. Al tratarse de una variante distorsionada de la estructura ortorrómbica Pbam , en la primera parte de este estudio se ha analizado la fase de alta simetría, con el objetivo de encontrar la causa de la inestabilidad que provoca la ruptura de simetría, transitando el sistema a una estructura monoclinica $\text{P2}_1/\text{c}$. En esta parte se han analizado la anisotropía y el potencial cristalino de la fase madre, cuantificando su contribución a la distorsión del sistema.

En la segunda parte nos hemos centrado en analizar la estructura experimental del compuesto Na_2CuF_4 , donde se ha calculado la contribución del acoplamiento vibrónico a la distorsión, además de las constantes de fuerza y el potencial cristalino del resto de iones de la red.

En un último apartado se ha analizado la inestabilidad de la estructura ortorrómbica Pbam con el aumento de iones de Cu^{2+} en la supercelda.

5.1. Optimización de la geometría

Antes de estudiar la fase de alta simetría se resumirán los resultados obtenidos en la optimización de la geometría del sistema Na_2CuF_4 , donde se ha comprobado que los parámetros de red y distancias interatómicas calculados coinciden razonablemente con los experimentales (ver Tabla 2). Como no se conoce la estructura magnética del sistema, se han realizado dos optimizaciones: en el caso ferromagnético (FM) y antiferromagnético (AFM). Se supone una estructura antiferromagnética según \vec{a} , pues es la distancia más corta, por lo que la interacción entre los iones de Cu^{2+} será mayor (ver Figura 16).

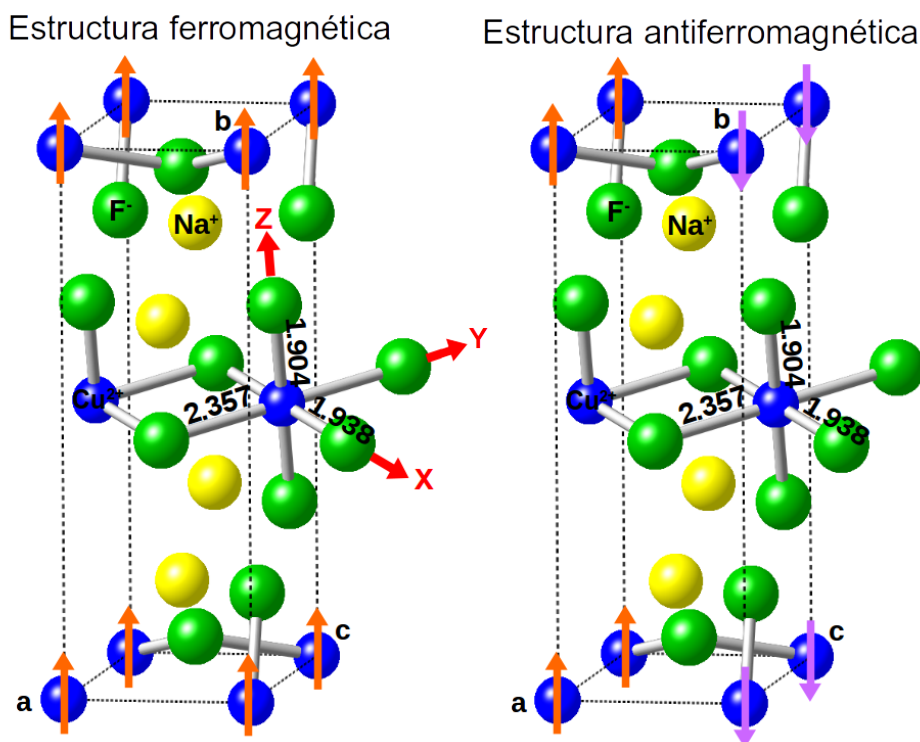


Figura 16: Estructuras magnéticas del compuesto Na_2CuF_4 optimizadas con Crystal. Sobre el complejo CuF_6^{4-} se representan los ejes locales X,Y y Z.

En la Tabla 2 se recogen los datos experimentales y los obtenidos a partir de las simulaciones.

Se detallan los parámetros de red (a , b , c , β), las distancias $\text{Cu}^{2+}\text{-F}^-$ ecuatoriales (R_X , R_Y) y axiales (R_Z) del complejo y las energías relativas entre ambas configuraciones.

	Superc.	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\beta/^\circ$	$R_X/\text{\AA}$	$R_Y/\text{\AA}$	$R_Z/\text{\AA}$	E/eV
Experimental	-	3.276	9.370	5.612	92.49	1.938	2.357	1.904	-
FM	1x1x1	3.224	9.305	5.612	92.351	1.938	2.293	1.898	0.0002
AFM	2x1x1	3.224	9.305	5.612	92.351	1.938	2.293	1.898	0.0

Tabla 2: Comparación entre los resultados obtenidos con Crystal para el sistema Na_2CuF_4 suponiendo un estructura ferromagnética (fila 2) y antiferromagnética (fila 3). En la primera fila se recogen los resultados experimentales [8].

Debido a que la diferencia energética entre la estructura ferromagnética y antiferromagnética es de 0.2 meV (ver Tabla 2), valor que se encuentra fuera de la precisión de los cálculos, se supondrá un sistema ferromagnético, lo que reduce el tiempo de computación debido a que se pueden realizar simulaciones sin necesidad de crear una supercelda, imprescindible en el caso antiferromagnético, pues se rompe la simetría ya que los átomos de Cu^{2+} tienen espines contrarios (ver Figura 16).

5.2. Fase de alta simetría

El sistema Sr_2PbO_4 presenta simetría ortorrómbica perteneciente al grupo Pbam, que es la estructura madre de la familia de sistemas A_2MX_4 ($\text{A} = \text{Na}$, $\text{M} = \text{Cu}$, Ag , Cr , $\text{X} = \text{F}$, Cl). Por completitud se ha optimizado la estructura del Sr_2PbO_4 , que se había representado en la introducción y se repite en la Figura 17.

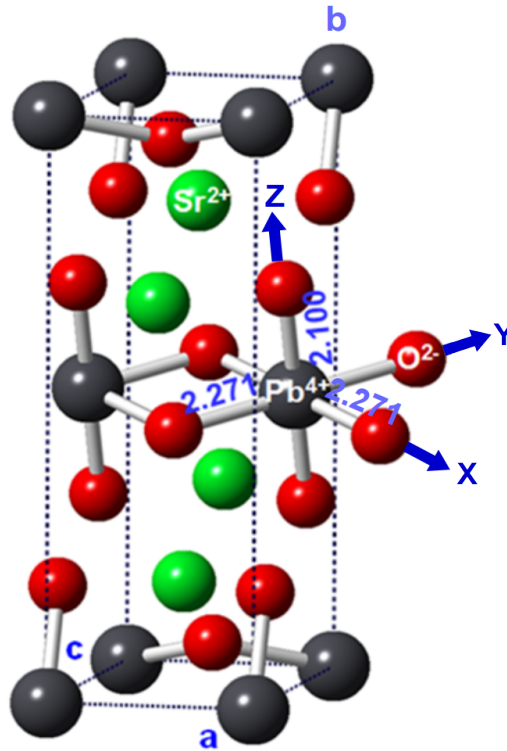


Figura 17: Estructura cristalina del compuesto Sr_2PbO_4 , perteneciente al grupo ortorrómbico Pbam.

En la Tabla 3 se recogen los parámetros de malla (a , b , c) y las distancias $\text{Pb}^{4+}\text{-O}^{2-}$ ecuatoriales (R_X , R_Y) y axiales (R_Z) experimentales y optimizados.

	a/Å	b/Å	c/Å	$R_{X,Y}/\text{Å}$	$R_Z/\text{Å}$
Experimental	6.159	10.078	3.502	2.271	2.100
Calculado	6.247	10.104	3.558	2.319	2.105

Tabla 3: Parámetros de malla y distancias $\text{Pb}^{4+}\text{-O}^{2-}$ obtenidas en la optimización de la geometría con Crystal comparados con los valores experimentales [14].

Aunque la fase madre de alta simetría (ortorrómbica Pbam) no existe para Na_2CuF_4 es muy interesante calcular su geometría optimizada, cuyos resultados se muestran en la Tabla 4. Para ello, se parte de los parámetros experimentales de la estructura madre tipo Sr_2PbO_4 (ver Tabla 3) y, fijando el grupo espacial Pbam, se optimizan las posiciones atómicas y los parámetros de malla.

	a/Å	b/Å	c/Å	$R_{X,Y}/\text{Å}$	$R_Z/\text{Å}$
Experimental (Sr_2PbO_4)	6.159	10.078	3.502	2.271	2.100
Calculado (Na_2CuF_4)	5.556	9.237	3.211	2.102	1.875

Tabla 4: Optimización de la estructura ortorrómbica Pbam en el Na_2CuF_4 realizada con Crystal

A partir de la estructura optimizada ortorrómbica Pbam del Na_2CuF_4 se ha realizado un cálculo de frecuencias, esto es, se han determinado los modos normales de vibración que presenta la red, poniendo especial atención en aquellos con frecuencias imaginarias, que dan lugar a constantes de fuerza negativas que provocan la inestabilidad de esta estructura (ver Figura 13, Sección 3.3), la cual se distorsiona a monoclinica $\text{P2}_1/\text{c}$, bajando su energía. Se han encontrado dos frecuencias inestables degeneradas con valor $185i \text{ cm}^{-1}$, correspondientes a modos ortorrómbicos b_{2g} y b_{3g} . En la Figura 18 se representan gráficamente dichos modos normales de vibración.

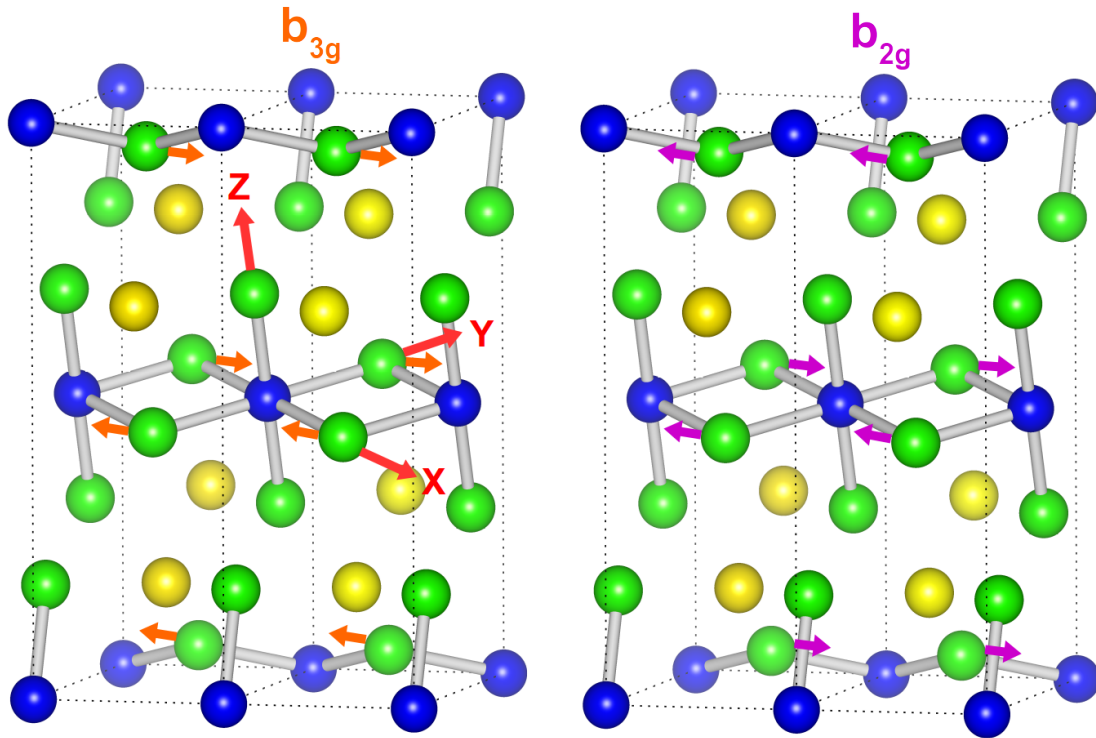


Figura 18: Modos normales b_{3g} (izquierda) y b_{2g} (derecha), obtenidos a partir de un cálculo de frecuencias con Crystal, mediante los que se distorsiona la estructura ortorrómbica Pbam del Na_2CuF_4 a la observada experimentalmente. Se detallan los ejes locales X, Y y Z del complejo CuF_6^{4-} .

Como se recoge en la Tabla 4, las distancias entre el ión de Cu^{2+} y los F^- ecuatoriales en la estructura ortorrómbica Pbam son equivalentes ($R_X = R_Y$). La distorsión mediante los modos normales b_{2g} y b_{3g} provoca dos fenómenos: un leve giro del complejo dentro de la red y el desplazamiento de los F^- del plano ecuatorial, separando dos de ellos del ión de Cu^{2+} (dirección local Y) y acercando los otros (dirección local Z). Para conocer el origen de la simetría monoclinica del compuesto Na_2CuF_4 en el siguiente apartado se estudiará la fase de alta simetría de dicho sistema, que es la estructura ortorrómbica Pbam.

5.2.1. Anisotropía de la fase madre

Para estudiar la fase de alta simetría se harán simulaciones sobre un sistema hipotético, el Na_2ZnF_4 , que hasta el momento no se ha observado experimentalmente. La razón de hacer cálculos sobre este sistema reside en su similitud al Na_2CuF_4 , pues el Zn^{2+} y el Cu^{2+} tienen tamaños próximos, siendo sus radios iónicos $R_{\text{Zn}^{2+}} = 0.89 \text{ \AA}$ y $R_{\text{Cu}^{2+}} = 0.87 \text{ \AA}$. Sin embargo, el Zn^{2+} es un ión de capa cerrada, por lo que no es susceptible de sufrir acoplamiento vibrónico.

A continuación analizaremos la anisotropía de la red en las direcciones axial y ecuatorial, para lo que antenderemos a tres aspectos:

1. La estructura geométrica de la red, viendo como en la celda las direcciones ecuatoriales son equivalentes pero muy diferentes de la axial.
2. Las distintas constantes de de fuerza en la dirección axial y ecuatorial de un complejo ZnF_6^{4-} .
3. El potencial del resto de la red sobre las direcciones locales del complejo ZnF_6^{4-} .

En primer lugar, se ha optimizado la geometría del sistema Na_2ZnF_4 suponiendo la estructura cristalina del Na_2CuF_4 , monoclinica $\text{P2}_1/\text{c}$. Los resultados recogidos en la Tabla 5 (donde los ejes locales son los representados en la Figura 16, de forma que $R_{\text{ax}} = R_Z$ y R_X, R_Y son las distancias $\text{Zn}^{2+}\text{-F}^-$ en el plano ecuatorial) muestran que, cuando se sustituye el ión Cu^{2+} , que es un $3d^9$, por el ión Zn^{2+} , con configuración $3d^{10}$, la estructura monoclinica $\text{P2}_1/\text{c}$ evoluciona espontáneamente a la fase de alta simetría ortorrómbica Pbam. Con este resultado comprobamos que la estructura madre es, como se indicaba en la bibliografía, la ortorrómbica Pbam y que la distorsión se debe al acoplamiento vibrónico entre el electrón desapareado $3d^9$ del ión de cobre y las vibraciones nucleares.

	a/Å	b/Å	c/Å	$\beta/^\circ$	$R_X/\text{\AA}$	$R_Y/\text{\AA}$	$R_Z/\text{\AA}$
Experimental (Na_2CuF_4)	3.276	9.370	5.612	92.49	1.938	2.357	1.904
Calculada (Na_2ZnF_4)	3.161	9.583	5.572	90.00	2.081	2.081	1.986

Tabla 5: Resultados obtenidos a partir de la optimización con Crystal de la geometría del Na_2ZnF_4 (fila 2) partiendo de la estructura experimental del Na_2CuF_4 (fila 1) [8].

Además observamos que la red de Na_2ZnF_4 presenta una anisotropía, pues los complejos ZnF_6^{4-} tienen geometría tetragonal D_{4h} comprimida según el eje local Z, con $R_Z = 1.986 \text{ \AA}$ y $R_{X,Y} = 2.081 \text{ \AA}$ (ver Figura 19), lo que no es debido a un efecto JT ya que el Zn^{2+} es un ión de capa cerrada $3d^{10}$.

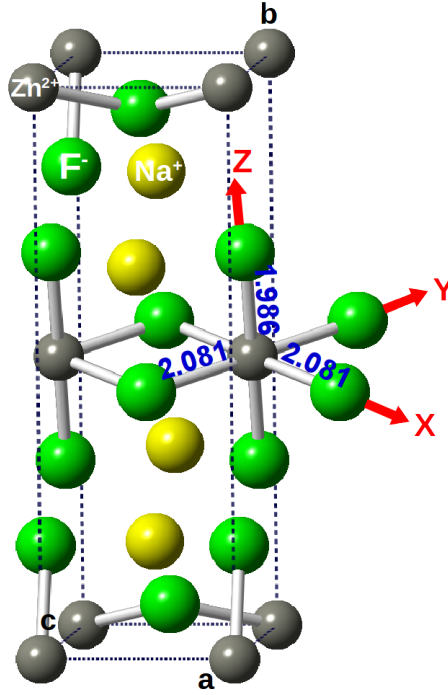


Figura 19: Estructura cristalina del sistema Na_2ZnF_4 optimizada con Crystal. Se detallan las distancias axiales y ecuatoriales del complejo ZnF_6^{4-} así como las direcciones locales X, Y y Z.

El siguiente paso es determinar el origen de la geometría tetragonal comprimida que presentan los complejos ZnF_6^{4-} , para lo que estudiaremos las constantes de fuerza de los distintos enlaces $\text{Zn}^{2+}\text{-F}^-$ y el potencial creado por el resto de la red. Además, cuantificaremos su contribución al levantamiento de la degeneración de los orbitales $b_{1g}(x^2 - y^2)$ y $a_{1g}(3z^2 - r^2)$, que, como se vio en la Sección 1.4 da lugar a geometrías tetragonales.

Para cuantificar las diferentes contribuciones se ha empleado el programa ADF, que permite realizar cálculos de primeros principios DFT sobre sistemas moleculares con las configuraciones electrónicas que se desee. En este caso haremos cálculos sobre complejos de transición aislados y también sometidos al campo eléctrico creado por el resto de iones de la red fuera del complejo. En nuestro caso, simularemos el sistema $\text{Na}_2\text{ZnF}_4\text{:Cu}^{2+}$, por lo que el complejo será CuF_6^{4-} . Se han hecho cálculos sobre el complejo aislado (*in vacuo*) y también bajo el potencial electrostático V_R del resto del cristal.

En primer lugar, se ha realizado un cálculo del complejo CuF_6^{4-} en la geometría ortorrómbica Pbam del sistema Na_2ZnF_4 optimizada con Crystal (ver Tabla 5, Figura 19) con la configuración artificial para el estado fundamental del Cu^{2+} $(x^2 - y^2)^{1,5} (z^2)^{1,5}$, lo que permite cuantificar las diferentes contribuciones al gap de energía, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{3z^2 - r^2} - \varepsilon_{x^2 - y^2}$, entre los orbitales $3z^2 - r^2$ y $x^2 - y^2$ a igualdad de ocupaciones en la situación de partida, esto es, cuando se sustituye el ión de Zn^{2+} por Cu^{2+} sin que se produzcan distorsiones vibrónicas (como si fuera configuración de capa cerrada). Los resultados se recogen en la Tabla 6

	<i>in vacuo</i>	$+V_R$
a_{1g}	69 % z^2 + 17 % p_z + 9 % $p_{x,y}$	68 % z^2 + 20 % p_z + 10 % $p_{x,y}$
b_{1g}	70 % $x^2 - y^2$ + 26 % $p_{x,y}$	72 % $x^2 - y^2$ + 27 % $p_{x,y}$
$\Delta\varepsilon$	0.27	0.40

Tabla 6: Resultados obtenidos en el complejo CuF_6^{4-} (*in vacuo* y añadiendo el potencial del resto de la red V_R) con la geometría optimizada para Na_2ZnF_4 y la configuración artificial de capa cerrada $(x^2 - y^2)^{1,5} (z^2)^{1,5}$. Se muestra el valor del gap $\Delta\varepsilon$ y las distribuciones de carga en los orbitales a_{1g} y b_{1g} .

Atendiendo a la Tabla 6 observamos que, con el complejo CuF_6^{4-} aislado (primera columna), hay un gap $\Delta\varepsilon = 0.27$ eV, que se debe efectos elásticos causados por la anisotropía cristalina de la red, lo que nos indica que los valores de las constantes de fuerza K_{ax} y K_{ec} difieren. Cuando se introduce el potencial cristalino del resto de la red, V_R , el gap $\Delta\varepsilon$ aumenta en 0.13 eV. En cualquiera de los dos casos (*in vacuo* o con el potencial del resto de la red) el gap de energía entre los orbitales $\Delta\varepsilon$ es positivo, indicando que el orbital $3z^2 - r^2$ se encuentra por encima energéticamente del $x^2 - y^2$, por lo que se estabiliza el estado electrónico b_{1g} , como corresponde a una geometría tetragonal comprimida (ver Figura 4, Sección 1.4). Por tanto, en ausencia de acoplamiento vibrónico, el complejo CuF_6^{4-} posee una configuración electrónica con el estado $a_{1g}(3z^2 - r^2)$ 0.40 eV por encima del $b_{1g}(x^2 - y^2)$, debido al efecto de la anisotropía elástica de la red Na_2ZnF_4 y al potencial cristalino del resto de iones del cristal. Es importante notar que con estos resultados se comprueba que la fase madre de alta simetría en la que no existe acoplamiento vibrónico corresponde a un estado sin degeneración orbital, por lo que no cabe hablar de efecto JT, teniendo en cuenta además que la diferencia de energía entre ambos orbitales es de 0.40 eV, un orden de magnitud superior a la barrera determinada para un fluoruro $B = 0.026$ eV.

Por otra parte, se han determinado las transiciones ópticas entre los estados multielectrónicos (notar que los resultados de la Tabla 6 son para estados a un electrón) del hueco del ión Cu^{2+} en la geometría ortorrómbica Pbam del sistema Na_2ZnF_4 con el complejo CuF_6^{4-} sometido al potencial eléctrico del resto de la red V_R . Los valores obtenidos se recogen en la Tabla 7

Transición hueco \downarrow	$+V_R$
$A_{1g}(z^2) \rightarrow B_{1g}(x^2 - y^2)$	0.36
$A_{1g}(z^2) \rightarrow E_g(xz)$	1.01
$A_{1g}(z^2) \rightarrow E_g(yz)$	1.05
$A_{1g}(z^2) \rightarrow B_{2g}(xy)$	1.19

Tabla 7: Transiciones ópticas del hueco calculadas para el complejo CuF_6^{4-} en la red de Na_2ZnF_4 . Las energías se dan en eV.

Es importante notar que en la Tabla 7 se mantiene la notación D_{4h} [2] para las transiciones en el complejo aunque la simetría es cuasi- D_{4h} , con un ligero levantamiento de la degeneración del estado multielectrónico E_g de 0.04 eV.

Ahora nos centraremos en el segundo paso: analizar las constantes de fuerza de los enlaces $\text{Zn}^{2+}\text{-F}^-$ en el sistema Na_2ZnF_4 . Para ello, se han realizado una serie de simulaciones *single point* (similares a las descritas en la Sección 4.2), moviendo ligeramente los iones F^- del complejo ZnF_6^{4-} de sus posiciones de equilibrio. En un primer cálculo, se ha tomado un único ligando de F^- de la dirección local Z (ver Figura 19), se ha desplazado unas centésimas de angstrom y se ha calculado la energía de la celda de Na_2ZnF_4 . En los siguientes cálculos se ha repetido este procedimiento, hasta llegar a los 0.20 Å. Para los ligandos F^- situados en las direcciones X e Y (ver Figura 19) se ha seguido un procedimiento análogo. La energía obtenida para cada desplazamiento en las direcciones X, Y y Z se representa en la Figura 20.

En la Tabla 8 se recogen los valores de los parámetros a y b obtenidos a partir de las curvas de ajuste a un polinomio de grado 3 de la Figura 20

Curva	$a/\text{eV}\text{\AA}^{-2}$	$b/\text{eV}\text{\AA}^{-3}$
$E_{X,Y}$ (azul)	3.088	-4.229
E_Z (roja)	4.347	-2.499

Tabla 8: Valores numéricos de a y b obtenidos a partir de la energía de la celda del Na_2ZnF_4 cuando se desplaza un ión de F^- en la dirección Z (fila 2) o en las direcciones X e Y (fila 1).

Nótese que a se relaciona con la constante de fuerza K del enlace $\text{Zn}^{2+}\text{-F}^-$, mientras que b representa la anarmonicidad. Se puede comprobar que ambos parámetros difieren sensiblemente

de una curva a otra, por lo que $K_Z \neq K_{X,Y}$. Como cabe esperar, la constante de fuerza es mayor en el enlace $\text{Zn}^{2+}\text{-F}^-$ axial (dirección Z), pues se trata del enlace corto en el complejo. La anarmonicidad, por el contrario, es mayor en la dirección ecuatorial.

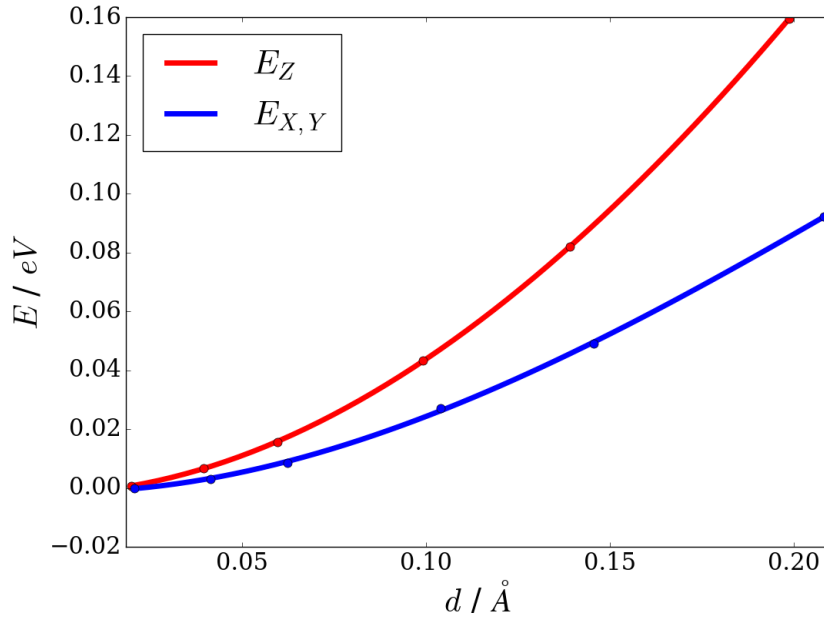


Figura 20: Energía de equilibrio del Na_2ZnF_4 al desplazar un átomo de F^- en la dirección axial (rojo) y en la dirección ecuatorial (azul). Los puntos representan los resultados obtenidos en las simulaciones con Crystal y las curvas el ajuste a un polinomio de grado 3 de tipo $ax^2 + bx^3$.

Lo último que vamos a analizar en la fase madre es la forma del potencial electrostático del resto de la red V_R . En la Tabla 6 hemos visto que el potencial correspondiente a este campo tiene un efecto sobre la separación de los estados electrónicos $b_{1g}(x^2 - y^2)$ y $a_{1g}(3z^2 - r^2)$, que contribuye a la geometría comprimida de los complejos ZnF_6^{4-} . En la Figura 21 se representa la energía potencial de un electrón bajo el potencial V_R , cuando dicho electrón se sitúa sobre la dirección axial Z o sobre las direcciones ecuatoriales X e Y.

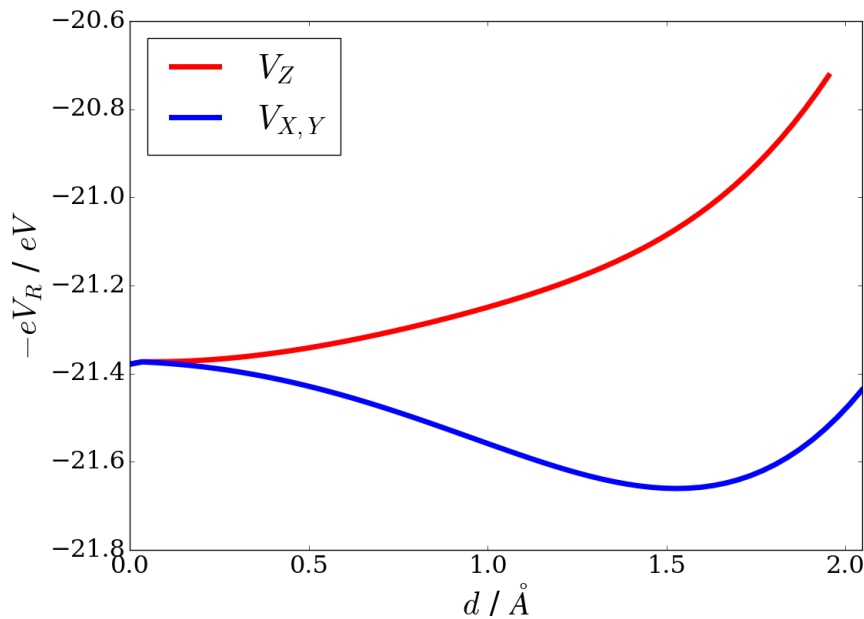


Figura 21: Energía potencial $-eV_R$ correspondiente al campo eléctrico creado por el resto de iones de la red de Na_2ZnF_4 sobre el complejo de ZnF_6^{4-} a lo largo de la dirección Zn-F axial y de las ecuatoriales.

La anisotropía del potencial eléctrico entre las direcciones ecuatoriales (X e Y) y la dirección axial (Z) que observamos en la Figura 21 contribuye, como se refleja en la Tabla 6 a la separación energética de los niveles a_{1g} y b_{1g} . Esta anisotropía en el potencial cristalino junto con la anisotropía elástica del cristal (ver Figura 20, Tabla 8) genera una gap de energía $\Delta\epsilon$ de 0.40 eV (ver Tabla 6) y son por tanto las causas que provocan que los complejos en la fase madre de alta simetría sean tetragonales comprimidos según la dirección local Z.

5.3. Estructura experimental del Na_2CuF_4

Una vez determinado el origen de la geometría comprimida de los complejos CuF_6^{4-} en la fase madre, hemos estudiado la estructura experimental del Na_2CuF_4 donde hemos visto como se rompe la degeneración de las dos direcciones ecuatoriales cuando se incluye el acoplamiento vibrónico, lo que se ve reflejado en las constantes de fuerza y el potencial cristalino. Además, se han calculado las transiciones ópticas, aún no determinadas experimentalmente.

En primer lugar, se han estudiado las constantes de fuerza en las tres direcciones a partir de cálculos *single point* con Crystal (equivalentes a los descritos en la Sección 5.2.1) comprobando que las ecuatoriales, K_X y K_Y , degeneradas en la fase madre (ver Figura 20, Tabla 8), son diferentes en la fase monoclinica.

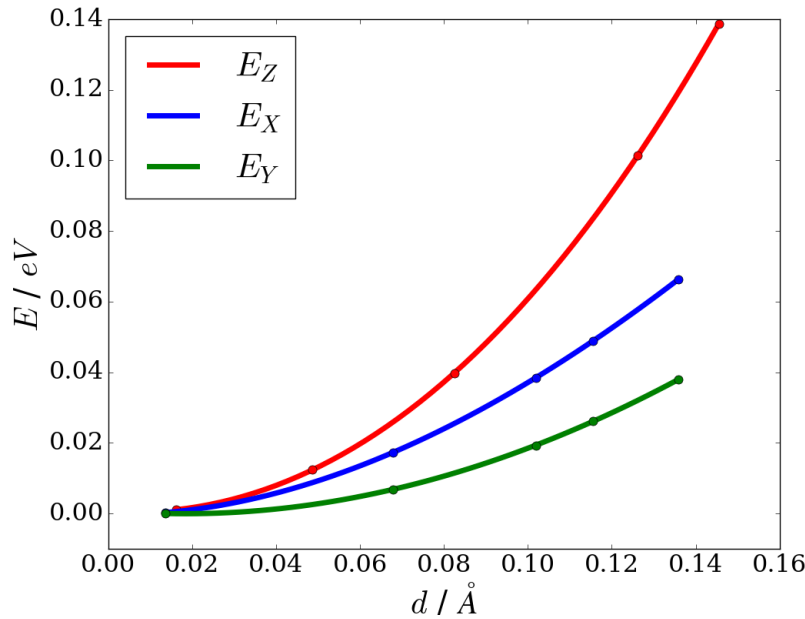


Figura 22: Energía de equilibrio de la celda del sistema Na_2CuF_4 al desplazar un átomo de flúor en la dirección X (azul), Y(verde) y Z(rojo). Los puntos representan los resultados obtenidos con Crystal y las curvas el ajuste a un polinomio de tipo $ax^2 + bx^3$.

Mediante estos cálculos *single point* se ha obtenido el parámetro a , que como hemos visto se relaciona con la constante de fuerza K . Los valores obtenidos a partir de las curvas polinómicas de grado 3 (Figura 22) se recogen en la Tabla 9

Curva	$a/\text{eV}\text{\AA}^{-2}$
E_X (azul)	4.328
E_Y (verde)	2.889
E_Z (roja)	6.206

Tabla 9: Valores numéricos de del parámetro a obtenidos a partir de la energía de la celda del Na_2CuF_4 cuando se desplaza un ión de F^- en la dirección local X, Y o Z.

De esta forma, se comprueba que las constantes de fuerza de los enlaces $\text{Cu}^{2+}\text{-F}^-$ del sistema Na_2CuF_4 en la estructura experimental (monoclínica $\text{P2}_1/\text{c}$) son distintas en las tres direcciones locales X, Y y Z, $K_X \neq K_Y \neq K_Z$. Con este resultado se pone de manifiesto que, a pesar de que la diferencia en distancia entre los iones de F^- situados en las direcciones X y Z sea de 3.4 pm ($R_X = 1.938 \text{ \AA}$, $R_Z = 1.904 \text{ \AA}$) por lo que usualmente se ha interpretado como una distorsión tetragonal, los enlaces son visiblemente distintos y por tanto dichas direcciones no pueden tomarse como equivalentes.

Como cabe esperar, el potencial electrostático del resto de iones de la red V_R también presenta una anisotropía en las tres direcciones espaciales. Esta anisotropía se muestra en la Figura 23 donde se representa la energía potencial de un electrón situado sobre las direcciones X, Y y Z sometido al potencial V_R .

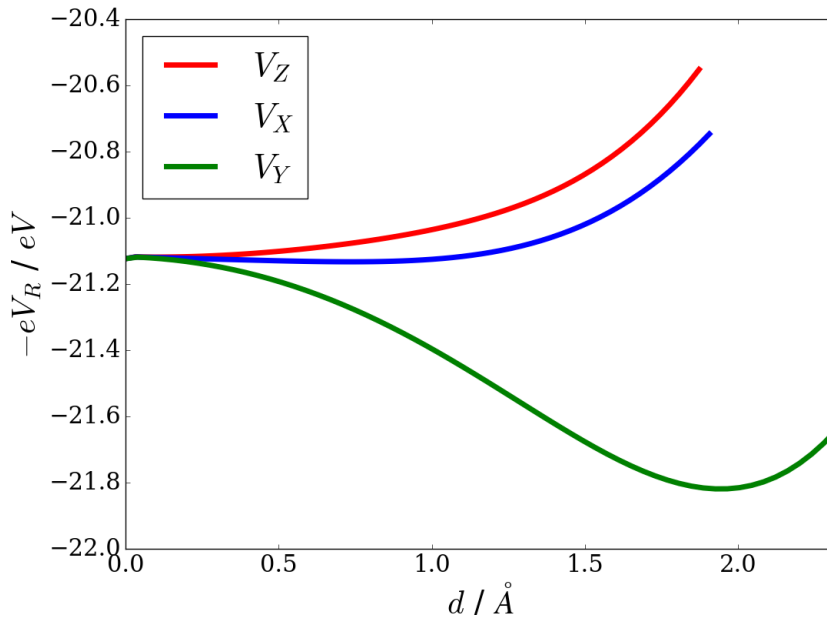


Figura 23: Energía potencial $-eV_R$ de un electrón del complejo CuF_6^{4-} debida al potencial eléctrico del resto de iones del Na_2CuF_4 a lo largo de las direcciones X,Y y Z

Además de las constantes de fuerza y el potencial cristalino, se han calculado las transiciones ópticas del hueco del Cu^{2+} (aún no medidas experimentalmente) para el complejo CuF_6^{4-} , obtenidas como diferencias de energía entre los estados excitados y el fundamental. Dichas transiciones se han calculado para el complejo CuF_6^{4-} con la geometría monoclínica $\text{P2}_1/\text{c}$ del sistema Na_2CuF_4 , tanto *in vacuo* como con el potencial V_R del resto de la red Na_2CuF_4 , de esta forma que podemos ver el efecto del potencial eléctrico del Na_2CuF_4 (ver Figura 23), además del efecto del acoplamiento vibrónico cuando pasamos de la geometría ortorrómbica Pbam del Na_2ZnF_4 a la monoclínica $\text{P2}_1/\text{c}$ del Na_2CuF_4 , comparando los valores que se recogen en la Tabla 10 con los que se habían mostrando en la Tabla 7

Transición hueco ↓	<i>in vacuo</i>	+ V_R
$\text{A}_g (z^2) \rightarrow \text{A}_g (x^2 - y^2)$	1.100	1.29
$\text{A}_g (z^2) \rightarrow \text{B}_{2g} (xz)$	1.223	1.370
$\text{A}_g (z^2) \rightarrow \text{B}_{3g} (yz)$	1.476	1.602
$\text{A}_g (z^2) \rightarrow \text{B}_{1g} (xy)$	1.524	1.678

Tabla 10: Transiciones ópticas calculadas para el complejo CuF_6^{4-} aislado y sometido al potencial del resto de la red Na_2CuF_4 . En ambos casos la geometría es la experimental del sistema Na_2CuF_4 . Las energías se dan en eV.

Como se puede comprobar hay un cierto efecto del potencial eléctrico, que provoca un desplazamiento de entre 0.13 - 0.19 eV en todas las transiciones.

Por otra parte, en la Sección 5.2.1 se había visto que las transiciones ópticas (Tabla 7) con el complejo CuF_6^{4-} dentro de la red de Na_2ZnF_4 con geometría ortorrómbica Pbam y el potencial eléctrico correspondiente (Figura 21) se correspondían con un complejo de simetría cuasi-tetragonal D_{4h} , con un ligero levantamiento de la degeneración del doblete $E_g(xz, yz)$ (ver Figura 4 izquierda). Podemos observar, comparando los valores de las Tablas 7 y 10, el desdoblamiento total de los niveles del doblete E_g , xz e yz , cuando la simetría del complejo CuF_6^{4-} baja de (cuasi) tetragonal D_{4h} a ortorrómbica (cuasi) D_{2h} [2]. Los complejos CuF_6^{4-} no tienen simetrías perfectamente D_{4h} (en el sistema Na_2ZnF_4) o D_{2h} (en el sistema Na_2CuF_4) debido a que, aunque las distancias $\text{Cu}^{2+}\text{-F}^-$ sean exactamente las correspondientes a simetrías tetragonales comprimidas (Na_2ZnF_4) u ortorrómbicas (Na_2CuF_4) los ángulos del complejo no son exactamente de 90° , sino que hay diferencias de unos pocos grados. En el caso del sistema Na_2ZnF_4 los ángulos son de 80° y 100° en el plano ecuatorial XY y 89° y 91° en el plano axial, mientras que en el compuesto Na_2CuF_4 tienen valores de 81° y 99° en el plano XY y, al igual que antes, 89° y 91° en el plano axial.

Además, en la simetría tetragonal D_{4h} los orbitales $3z^2 - r^2$ y $x^2 - y^2$ pertenecen a distintos tipos de simetría, $3z^2 - r^2$ tiene simetría A_{1g} mientras que $x^2 - y^2$ pertenece a la irrep B_{1g} [2]. Cuando la simetría se reduce desde tetragonal D_{4h} a ortorrómbica D_{2h} ambos orbitales pertenecen a la misma irrep A_g [2], por lo que la función de onda con simetría A_g del electrón desapareado se mezcla con la del orbital excitado, de forma que en el orbital $a_g(3z^2 - r^2)$ encontramos un porcentaje de $a_g(x^2 - y^2)$, siendo la distribución de carga en dicho orbital $54\%(3z^2 - r^2) + 14\%(x^2 - y^2) + 29\%(p_x, p_z)$.

En la siguiente sección veremos como, a medida que se introducen iones de Cu^{2+} en la estructura ortorrómbica Pbam del sistema Na_2ZnF_4 , se produce un ablandamiento de los modos normales de vibración b_{2g} y b_{3g} hacia la inestabilidad que aparece en la fase ortorrómbica del sistema Na_2CuF_4 que se había estudiado en la Sección 5.2.

5.3.1. Inestabilidad inducida por iones de Cu^{2+}

Como es habitual en los sistemas puros donde los complejos comparten ligandos, la distorsión que se observa en el Na_2CuF_4 se debe a un movimiento cooperativo entre los aniones F^- de la red, es decir, cuando un F^- del plano ecuatorial se desplaza, aumentando la distancia entre este y el ión central de Cu^{2+} , dicha distancia se reduce entre el F^- y el siguiente Cu^{2+} de la cadena. Este desplazamiento se representa en la Figura 24 para una cadena de Cu^{2+}

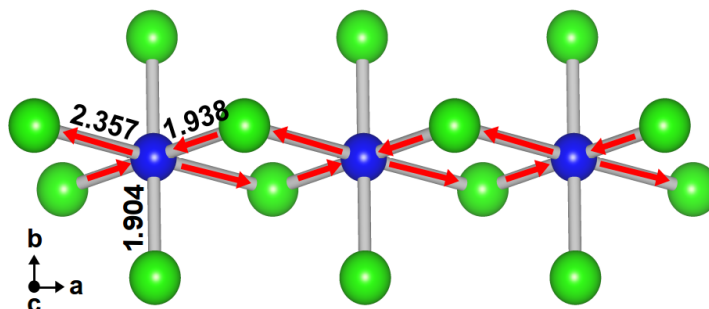


Figura 24: Movimientos cooperativos de los iones F^- en una cadena del Na_2CuF_4

En esta parte del trabajo hemos estudiado la evolución de las frecuencias de los modos de vibración a medida que aumentamos el número de iones Cu^{2+} en una cadena de Zn^{2+} . Para ello, hemos comenzado con la estructura optimizada para el sistema Na_2ZnF_4 , construyendo superceldas de tamaño creciente donde sustituimos algunos de los iones Zn^{2+} por Cu^{2+} para ver la influencia sobre los modos inestables degenerados b_{2g} y b_{3g} , cuyas frecuencias se ablandan a medida que aumenta el número de cationes de Cu^{2+} , como se recoge en la Tabla 11. Comenzamos con una supercelda de tamaño $1 \times 1 \times 2$ con un ión de Cu^{2+} por supercelda, que aumentamos primero a $1 \times 1 \times 3$, con dos Cu^{2+} por supercelda y posteriormente a $1 \times 1 \times 4$, con tres Cu^{2+} . Por último, con una supercelda $1 \times 1 \times 1$ se introdujo una cadena completa de Cu^{2+} . Estas superceldas se representan en la Figura 25.

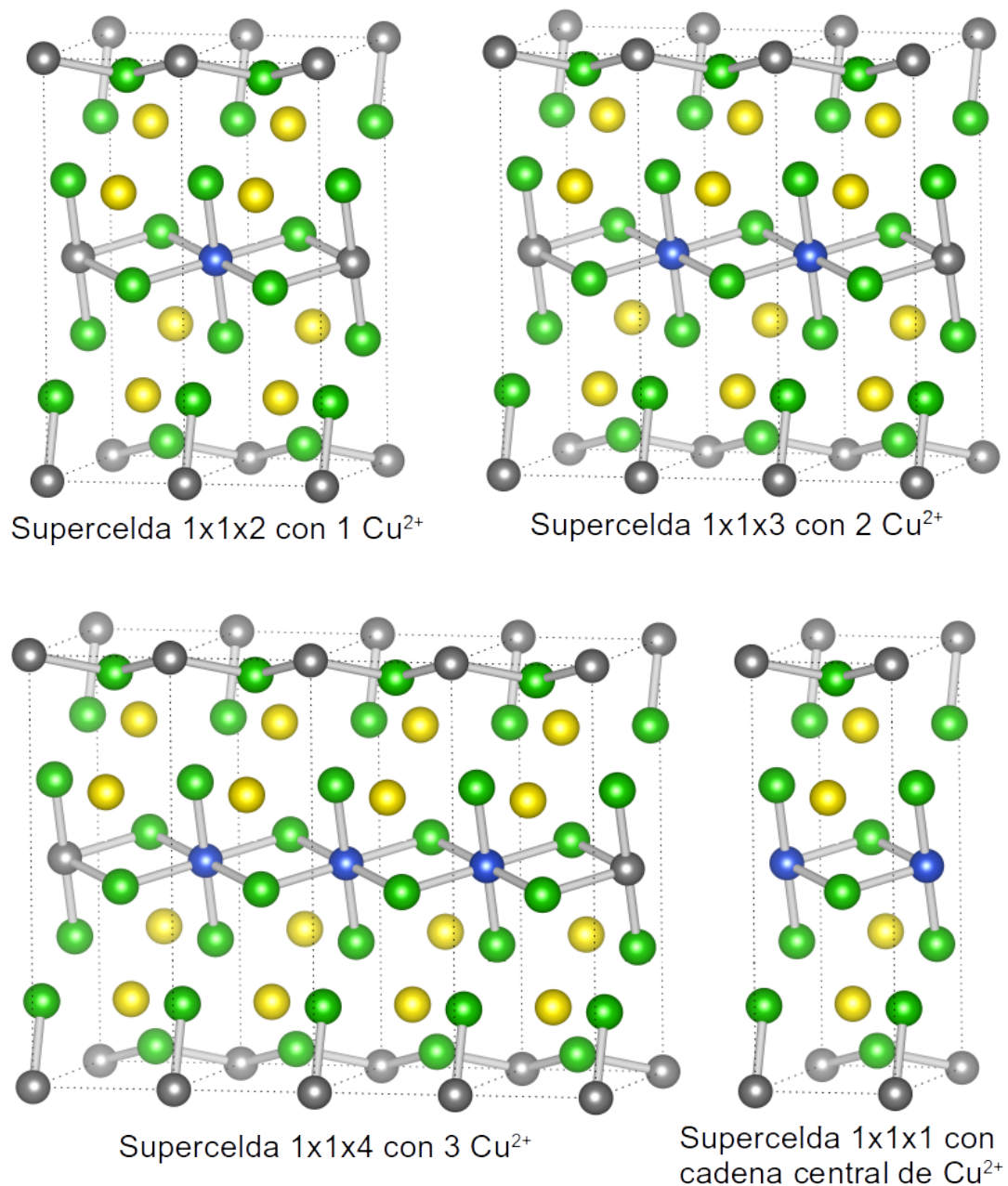


Figura 25: Superceldas periódicas del sistema Na_2ZnF_4 impurificadas con Cu^{2+} (átomos azules) optimizadas con Crystal para los cálculos de frecuencias.

Una vez optimizadas las estructuras Pbam con cadenas de Cu^{2+} y Zn^{2+} se han calculado los modos normales de vibración presentes el sistema. Nos fijaremos en la evolución de los modos b_{2g} y b_{3g} , que se puede ver en la Tabla 11.

Supercelda	$\hbar\omega/\text{cm}^{-1}$ (b_{2g} , b_{3g})	t_{comp}/h
1x1x2	87	39
1x1x3	86	210
1x1x4	67	408

Tabla 11: Evolución de la frecuencia de los modos b_{2g} y b_{3g} con el aumento de la concentración de Cu^{2+} . La tercera columna muestra el tiempo de computación en horas transcurrido en el cálculo de frecuencias de cada supercelda.

A medida que se incrementa el número de Cu^{2+} en la cadena, la frecuencia del modo b_g se ablanda, de forma que la constante de fuerza disminuye. Para un cierto número de Cu^{2+} la constante de fuerza cambiará de signo, apareciendo una frecuencia imaginaria. El número mínimo de iones de Cu^{2+} no se ha determinado debido al aumento del tiempo de computación con el tamaño de la supercelda (ver Tabla 11). Se ha comprobado que con una cadena completa de Cu^{2+} aparece una inestabilidad de los modos b_{2g} y b_{3g} , con frecuencia de $189i \text{ cm}^{-1}$.

6. Conclusiones

De forma general cabe destacar como se han alcanzado los objetivos del trabajo, combinando los cálculos de primeros principios que han permitido simular estados metaestables o sistemas hipotéticos, que son los que dan lugar a la configuración final de equilibrio, con el análisis de los datos obtenidos experimentalmente. La unión de ambos elementos ha permitido la comprensión de los efectos físicos que dan lugar a la baja simetría del sistema Na_2CuF_4 . Además, el estudio de un centro de impureza en una red cristalina ha clarificado los conceptos fundamentales sobre el efecto Jahn-Teller y su tratamiento basado en teoría de perturbaciones.

Mediante la realización de este trabajo se han adquirido conocimientos básicos sobre simulaciones de primeros principios, que juegan un papel fundamental en el análisis de resultados experimentales. Partiendo de la teoría Hartree-Fock se ha avanzado hasta la DFT, que se ha puesto en práctica mediante los cálculos realizados con los programas Crystal y ADF.

Por otra parte, se ha profundizado en los conocimientos sobre física del estado sólido adquiridos durante el grado, saliendo de la aproximación adiabática en la que se suelen mover los problemas de átomos, moléculas y sólidos. Además, dada la sutileza de los fenómenos estudiados se ha podido comprobar la importancia de trabajar de forma rigurosa y crítica, tanto a la hora de realizar las simulaciones como en el análisis de los resultados.

Sistema impurificado $\text{NaF}:\text{Cu}^{2+}$

Siguiendo el esquema general del trabajo, empezaremos por enfatizar algunos resultados obtenidos en la red de NaF impurificada con Cu^{2+} . En primer lugar, el estudio computacional de este material impurificado ha permitido cuantificar el valor de la barrera y de la energía de estabilización JT en un fluoruro, siendo $B = 0.026$ eV y $E_{JT} = 0.225$ meV. Al igual que en otros sistemas, como centros de Cu^{2+} en perovskitas cúbicas o cloruros con impurezas de Ag^{2+} y Rh^{2+} [24], la diferencia entre la energía de equilibrio de la geometría alargada y comprimida es muy pequeña, del orden de las centésimas de eV. Esto implica que a la hora de estudiar el efecto JT en un sólido cristalino se debe tener en cuenta la presencia de efectos adicionales que puedan provocar diferencias de energía superiores a la barrera, como pueden ser el campo eléctrico interno o acoplamiento por efecto PJT. En otras palabras, el tratamiento perturbativo del efecto JT impone que las perturbaciones adicionales (el campo eléctrico creado por el resto de la red, las tensiones provocadas por las imperfecciones del cristal etc.) tienen que ser inferiores a la barrera. En caso contrario, la contribución de estos efectos sería la causa principal a la estructura del sólido.

En cuanto a los valores numéricos obtenidos para las magnitudes que caracterizan el efecto JT, como se ha mencionado en el párrafo anterior, la barrera es similar a la que se observa en otros sistemas. Sin embargo, la energía de JT supera de forma importante a la que se encuentra, por ejemplo, en $\text{KZnF}_3:\text{Cu}^{2+}$, donde $E_{JT} = 130$ eV y otros compuestos [24]. Teniendo en cuenta la expresión para la E_{JT} (ver Ec. 3.10) y que se trata de un sólido muy iónico, en el que las constantes de fuerza de los enlaces son grandes, se puede concluir que la intensidad del acoplamiento vibrónico lineal en el $\text{NaF}:\text{Cu}^{2+}$ es importante.

Sistema principal Na_2CuF_4

Al igual que en otros compuestos con cationes de Cu^{2+} , como el CuF_2 [13] o las sales de Tutton $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ [33], la interpretación usual que se ha dado a la baja simetría del sistema Na_2CuF_4 como un efecto JT alargado, basada en modelos parametrizados, no representa la realidad física del problema. Por el contrario, las simulaciones de primeros principios, junto con el análisis

realizado, permiten explicar todos los detalles su estructura, lo que no consiguen los modelos JT.

Como se ha mencionado en la introducción, el sistema Na_2CuF_4 constituye una variante distorsionada de la estructura Pbam tipo Sr_2PbO_4 . Para determinar la causa que provoca la ruptura de simetría Pbam se ha optimizado esta estructura en el Na_2CuF_4 y mediante un cálculo de frecuencias, que permite determinar todos los modos normales de vibración de la red, se han obtenidos dos modos inestables degenerados, b_{2g} y b_{3g} , que dan lugar a una distorsión ortorrómbica del complejo CuF_6^{4-} .

Hemos comprobado que el origen de esta inestabilidad reside en el acoplamiento electrón-núcleo, pues al sustituir el catión Cu^{2+} ($3d^9$) por Zn^{2+} ($3d^{10}$), que es un ión de capa cerrada, el sistema evoluciona espontáneamente a la fase madre de alta simetría, con geometría de equilibrio ortorrómbica Pbam. Como hemos visto, el sistema Na_2ZnF_4 presenta complejos ZnF_6^{4-} claramente comprimidos en el eje Z. Asimismo, la estructura monoclinica del Na_2CuF_4 también proviene de complejos CuF_6^{4-} comprimidos, en los que se ha producido una distorsión ortorrómbica provocada por una inestabilidad debida a una constante de fuerza negativa en los modos normales b_{2g} y b_{3g} , mediante los que se producen desplazamientos cooperativos de los F^- situados en el plano ecuatorial XY (ver Figura 18). Distorsiones similares están presentes en otros sistemas formados por capas de Cu^{2+} [13], [34].

Comparando los resultados para las constantes de fuerza y el potencial en la fase madre Na_2ZnF_4 (Figuras 20 y 21) con los obtenidos en la estructura experimental del Na_2CuF_4 (Figuras 22 y 23) observamos que, tanto las constantes de fuerza como el campo eléctrico, degenerados en las direcciones ecuatoriales en la estructura ortorrómbica Pbam, se desdoblan en la fase monoclinica $\text{P2}_1/\text{c}$ como resultado de la distorsión vibrónica.

Es importante destacar los resultados obtenidos mediante el programa ADF recogidos en las Tabla 6 pues han permitido distinguir y cuantificar todas las contribuciones que provocan la separación de los estados a_{1g} y b_{1g} en la estructura madre del sistema Na_2CuF_4 .

En primer lugar, con la configuración artificial $(x^2 - y^2)^{1,5}(z^2)^{1,5}$ en la geometría Pbam del sistema Na_2ZnF_4 podemos calcular el gap de energía entre los orbitales a igualdad de ocupaciones en el momento que se sustituye el Zn^{2+} por Cu^{2+} , sin distorsiones vibrónicas. En la Tabla 6 se puede observar que con el complejo *in vacuo* (sin incluir el potencial electrostático del resto de iones de la red) hay un gap de 0.27 eV que se debe a los efectos elásticos que provoca la anisotropía cristalina. Cuando se añade el campo eléctrico interno, el gap de incrementa 0.13 eV. De esta forma se cuantifican las contribuciones al gap antes de que se produzca ninguna distorsión por acoplamiento vibrónico. Como se puede comprobar, la diferencia de energía entre los orbitales z^2 y $x^2 - y^2$ es de 0.40 eV, por lo que el estado fundamental está claramente no degenerado, con un gap muy superior a la barrera calculada para un fluoruro que es del orden de 10^{-2} eV, por lo que no cabe hablar de efecto JT.

Debido a estos efectos (anisotropía elástica y potencial cristalino) la estructura Pbam del Na_2CuF_4 formada por capas de Cu^{2+} presenta complejos CuF_6^{4-} comprimidos según la dirección Z (ver Figura 19), donde el hueco se sitúa en el orbital a_{1g} ($3z^2 - r^2$). A estos efectos se añaden los cambios, en este caso la distorsión ortorrómbica en el plano XY debida al acoplamiento vibrónico, que alarga la distancia $\text{Cu}^{2+}\text{-F}^-$ en la dirección Y y la acorta en la dirección X.

De esta forma, si los ángulos en el complejo CuF_6^{4-} fuesen estrictamente de 90° y se eliminase la distorsión ortorrómbica en el plano XY (Tablas 6), la simetría del complejo sería tetragonal D_{4h} , con el electrón desapareado del Cu^{2+} situado en el orbital z^2 , que no se mezcla con los demás niveles electrónicos d, ya que dentro del grupo puntual D_{4h} pertenecen a distintas irreps de simetría, el orbital z^2 tiene simetría A_{1g} mientras que el $x^2 - y^2$ pertenece a la irrep B_{1g} (ver

tablas de grupos puntuales [2]).

La distorsión vibrónica en el plano XY cuando se introduce la geometría experimental $P2_1/c$ provoca una bajada de simetría desde el grupo tetragonal D_{4h} al ortorrómbico D_{2h} , de forma que las direcciones X e Y difieren (y por tanto también las distancias R_X y R_Y en el complejo CuF_6^{4-}), lo que se pone de manifiesto con los resultados obtenidos para las constantes de fuerza K y el potencial eléctrico del resto de la red Na_2CuF_4 . En el grupo D_{2h} encontramos que las funciones que representan los orbitales $(3z^2 - r^2)$ y $(x^2 - y^2)$ pertenecen a la misma irrep de simetría, A_g [2], de forma que la bajada de simetría hace posible la mezcla de dichos orbitales. No obstante, es importante notar que esta mezcla se da entre estados que no están degenerados, sino que tienen una separación de 0.40 eV, de manera que la distorsión vibrónica se produce por acoplamiento entre estados que están separados por un gap de energía, por lo que se trata de un efecto PJT.

Los resultados obtenidos para el Na_2CuF_4 se podrían extender a los demás sistemas de la familia: Na_2AgF_4 , Na_2CrF_4 y Na_2CrCl_4 y, junto con los publicados para otros compuestos [13], [33], [34], [35], sugieren que la interpretación habitual de la estructura y propiedades de sólidos pertenecientes a grupos espaciales de baja simetría formados por iones de transición como el Cu^{2+} basándose en el efecto JT no es correcta. En contraposición, las simulaciones de primeros principios que se han realizado en este trabajo permiten explicar todos los detalles de la estructura del sistema, algo que no se puede lograr mediante un análisis basado en el efecto JT.

Referencias

- [1] P. Atkins, R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford, **2011**.
- [2] P.W. Atkins, M.S. Child, C.S.G. Phillips, *Tables for Group Theory*. Oxford University Press, England, **2006**.
- [3] I.B. Bersuker, *The Jahn-Teller effect*, Cambridge University Press, Cambridge, **2006**.
- [4] J.M. García Lastra, *Estudio computacional de centros complejos en materiales impurificados: efecto del campo eléctrico del resto de la red* (Tesis doctoral), Universidad de Cantabria, **2006**.
- [5] H.A. Jahn, E. Teller, *Abstract of the meeting of the American Physical Society*, **1937**.
- [6] B. Bleaney, K.D. Bowers, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* **1952**, *214*, 451-65.
- [7] H.A. Jahn, E. Teller, "Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy," *Proc. Roy. Soc. London, A* **1937**, *161*, 220-235.
- [8] D. Babel, M. Otto, "Die Jahn-Teller-Verzerrung in den Kristallstrukturen der Dinatrium-Tetrafluorometallate Na_2CuF_4 und Na_2CrF_4 ," *Z. Naturforsch* **1989**, *44b*, 715-720.
- [9] D. Babel, "Die Struktur des Na_2CuF_4 ," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1965**, *336*, 200-206.
- [10] D. Oelkrug, *Structure and bonding* **1971**, *9*, 1.
- [11] E. Minner, H. Bill, *Chem Phys Lett.* **1990**, *175*, 231.
- [12] A. Monnier, A. Gerber, H. Bill, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 5891.
- [13] J.A. Aramburu, M. Moreno, "Understanding the Structure and Ground State of the Prototype CuF_2 Compound Not Due to the Jahn-Teller Effect," *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 4609-4618.
- [14] M. Troemel, "Die Kristallstruktur der Verbindungen vom Sr_2PbO_4 -Typ," *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1969**, *371*, 237-247.
- [15] D. Kurzydłowski, Z. Mazejb, W. Grochala, " Na_2AgF_4 : 1D antiferromagnet with unusually short Ag^{2+} - Ag^{2+} separation," *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2167-2173.
- [16] R. Kanno et al., "Crystal structure of double chlorides, Na_2MCl_4 (M = Mg, Cr, Cd): correlation with ionic conductivity," *Solid State Ionics* **1990**, *39*, 233-244.
- [17] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Ed Wiley, Odense, **2007**.
- [18] M. Head-Gordon, E. Artacho, "Chemistry on the computer," *Physics Today* **2008**, 58-62.
- [19] E.A. Carter, "Challenges in Modeling Materials Properties Without Experimental Input," *Science* **2008**, *321*, 800-803.
- [20] R. Dovesi et al, CRYSTAL17 User's Manual, University of Torino, Torino, **2017**.
- [21] R. Dovesi et al, "Ab Initio Quantum Simulation in Solid State Chemistry," *Reviews in Computational Chemistry* **2005**, *21*.

- [22] G. te Velde et al, "Chemistry with ADF", *Journal of Computational Chemistry* **2001**, *22*, 931.
- [23] W. Van Gool, A.G. Piken, "Lattice Self-Potentials and Madelung Constants for Some Compounds," *Journal of Materials Science* **1969**, *4*, 95-104.
- [24] P. García-Fernández et al., "Origin of warping in the $E \otimes e$ Jahn-Teller problem: Quadratic vibronic coupling versus anharmonicity and application to NaCl:Rh^{2+} and triangular molecules," *Physical Review B*, **2005**, *71*, 184117.
- [25] J.A. Aramburu et al., "A Genuine Jahn-Teller System with Compressed Geometry and Quantum Effects Originating from Zero-Point Motion," *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 2146-2156.
- [26] I. B. Bersuker, "Pseudo-Jahn-Teller Effect - A Two-State Paradigm in Formation, Deformation, and Transformation of Molecular Systems and Solids," *Chemical Reviews* **2012**.
- [27] U. Opik, M.H.L. Pryce, "Studies of the Jahn-Teller Effect. I. A Survey of the Static Problem," *Proc. Roy. Soc. London A*, **1957** *238*, 425-447.
- [28] P. García Fernandez, J. A. Aramburu, M. T. Barriuso, M. Moreno, *Physical Review B* **2004**, *69*, 174110.
- [29] M.A. Halcrow, "Jahn-Teller distortions in transition metal compounds, and their importance in functional molecular and inorganic materials," *Chem. Soc. Rev.* **2012**.
- [30] M.A. Halcrow, "Interpreting and controlling the structures of six-coordinate copper(II) centres - When is a compression *really* a compression?," *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 4375-4384.
- [31] D. Reinen, M.A. Hitchman, "The Interplay of Higher-Order Vibronic Coupling and Host-Lattice Strain in the 2E_g Ground State of Copper(II) - Elongated or Compressed Octahedra?," *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1997**, *Bd. 200*, 11-19.
- [32] M.A. Hitchman, "The Influence of Vibronic Coupling on the Spectroscopic Properties and Stereochemistry of Simple 4- and 6-Coordinate Copper(II) Complexes," *Comments Inorg. Chem.* **1994**, *15*, *N 3-4*, 197-254.
- [33] J.A. Aramburu et al, "Insight into Compounds with $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ Units: New Ideas for Understanding Cu^{2+} in Tutton Salts," *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 3088-3101.
- [34] J.A. Aramburu et al, "Changing the Usual Interpretation of the Structure and Ground State of Cu^{2+} -Layered Perovskites," *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 5071-5082.
- [35] J.A. Aramburu, M. Moreno, "Explaining the optical spectrum of CuF_2 and CuF_2 model materials: role of the tetragonal to monoclinic instability," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *00*, 1-10.
- [36] P. García-Fernández, M. Moreno, J.A. Aramburu, "Origin of the Exotic Blue Color of Copper-Containing Historical Pigments," *Inorg. Chem.* **2014**, *54*, 192-199.